ORSAY

N° d'ordre : 2620

UNIVERSITE de PARIS-SUD

CENTRE d' ORSAY

THESE

présentée

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel PAQUET

sujet : Etude du modèle de Hubbard par la méthode de l'intégrale fonctionnelle : transition métal-isolant et propriétés magnétiques .

soutenue le 20 OCTOBRE 1982 devant la Commission d'examen

MM. J. FRIEDEL Président

E. BREZIN

M. CYROT

F. DUCASTELLE

Mme H. LAUNOIS

P. LEROUX-HUGON

T.M. RICE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547326_0026

ORSAY

N° d'ordre : 2620

UNIVERSITE de PARIS-SUD

CENTRE d' ORSAY

THESE

présentée

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel PAQUET

sujet : Etude du modèle de Hubbard par la méthode de l'intégrale fonctionnelle : transition métal-isolant et propriétés magnétiques .

soutenue le 20 OCTOBRE 1982 devant la Commission d'examen

MM. J. FRIEDEL Président

E. BREZIN

M. CYROT

F. DUCASTELLE

Mme H. LAUNOIS

P. LEROUX-HUGON

T.M. RICE

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie vivement Messieurs les Professeurs Friedel, Cyrot et Rice, Madame Launois, Messieurs Brézin et Ducastelle, qui ont bien voulu me faire l'honneur de siéger à mon jury. Leurs conseils et leurs critiques m'ont été d'une grande utilité dans la réalisation de ce travail.

Cette thèse n'aurait probablement pas vu le jour sans l'étroite collaboration de mon directeur de thèse Patrick Leroux-Hugon. Nos rencontres quasi-journalières ont permis de m'initier à tout un domaine de la physique qui m'était totalement inconnu, et nous ont conduit à nouer une amitié solide.

Je suis reconnaissant aux différentes directions du CNET d'avoir facilité la préparation de cette thèse, et aux responsables successifs du laboratoire de Bagneux, Messieurs Bernard, Reyssat et Noblanc, qui ont su personnellement créer les conditions favorables à l'élaboration de cette étude. J'ai vivement apprécié le soutien amical dont m'ont assuré J. Jerphagnon, H. Launois et J.C. Tolédano.

Une des originalités du laboratoire de Bagneux réside certainement dans la disponibilité et la camaraderie d'un certain nombre de chercheurs, qui favorisent la discussion sur les sujets les plus divers, et sur la physique en particulier. Je tiens notamment à marquer mon amitié et ma reconnaissance à R. Bonneville, F. Bonnouvrier, M. Bensoussan, D. Chemla, B. Jusserand, J. Loudette, A. Maruani, J.Y. Marzin, J. Sapriel, J. Schneck, B. Sermage, J. Torrès, et J. Zyss....

C'est avec plaisir que je remercie aussi tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire: B. Travers, M. Bouleau et C. Mourier qui ont déchiffré, dactylographié (et corrigé!) une partie notable du manuscrit, P. Hisope et surtout A. Piquet qui ont réalisé avec leur soin coutumier du détail les nombreuses figures, F. Berdagué à qui je dois la qualité des clichés, et Mme Delauney, qui a assuré la reproduction, et à qui chacun doit, tous comptes faits, de pouvoir lire ces lignes.

Enfin, et c'est peut-être le plus important, je ne peux que témoigner de toute ma gratitude à Marie-Agnès, qui m'a quotidiennement encouragé et moralement soutenu dans les vicissitudes de mon travail, à mes enfants qui ont stoïquement accepté un manque certain de disponibilité, et à mes parents à qui je dois d'avoir fait les études qui m'ont conduit à ce métier de chercheur que j'apprécie tant.

ABSTRACT:

This thesis presents a study of Hubbard's model using the functionnal integral method. After working out a microscopic model of the metal-insulator transition in Vanadium dioxide, which incorporates the electron correlations and the electron-lattice coupling, the thermodynamics of the non degenerate Hubbard model is studied, for the half-filled band case.The use of a functional order parameter (the on-site exchange field probability density) evidences a continuous cross-over, as the temperature increases, between a local magnetic moment regime (Curie-Weiss susceptibility) and a spin fluctuations one (enhanced Pauli susceptibility). To take account of the markovian dynamics of fluctuations,a generalization of the coherent potential approximation is worked out. We show that the on-site spin polarization lasts longer than the lifetime of the electrons which build it.

KEY WORDS:

Hubbard (model)

functionnal integral

metal-insulator (transition)

localized magnetic moments

spin fluctuations

Markov (process)

Vanadium dioxyde

RESUME:

Cette thèse présente une étude du modèle de Hubbard par la méthode de l'intégrale fonctionnelle. Après l'exposé d'un modèle microscopique de la transition métal-isolant du dioxyde de Vanadium,qui prend en compte les corrélations électroniques et le couplage électron-réseau,la thermodynamique du modèle de Hubbard non dégénéré est étudiée, dans le cas d'une bande demi-remplie.L'introduction d'un paramètre d'ordre fonctionnel (la densité de probabilité du champ d'échange sur un site) permet de mettre en évidence un passage continu,lorsque la température croit, entre un régime de moments magnétiques localisés (susceptibilité de Curie-Weiss) et un régime de fluctuations de spin (susceptibilité de Pauli renforcée). Pour tenir compte de la dynamique markovienne des fluctuations, une généralisation de l'approximation du potentiel autocohérent est construite. Nous montrons que la polarisation de spin sur un site dure plus longtemps que le temps de vie des électrons qui la construisent.

MOTS CLES:

Hubbard (modèle de)

intégrale fonctionnelle

métal-isolant (transition)

moments magnétiques localisés

fluctuations de spin

Markov (processus de)

dioxyde de Vanadium

SOMMAIRE

Chapitre I :	Introduction	1
Chapitre II :	Etude thermodynamique de la transition métal-isolant du dioxyde de Vanadium	23
Chapitre III:	Thermodynamique et susceptibilité magnétique du modèle de Hubbard dans l'approximation du champ moyen	37
Chapitre IV:	Le rôle des fluctuations dans la thermodynamique du modèle de Hubbard: une approche fonctionnelle	69
Chapitre V:	Propagation dans un milieu variant aléatoirement dans le temps	117
Chapitre VI:	Une analyse stochastique du modèle de Hubbard	169
Chapitre VII:	Conclusion	219
Annexe I:	Transformation de la fonction de partition du modèle de Hubbard en une intégrale fonctionnelle	223
Annexe II:	Quelques propriétés utiles de l'approximation du potentiel autocohérent	233
Annexe III:	Une application de la théorie des alliages dynamiques: spectre d'absorption des semi-conducteurs et couplage électron-phonon	241
Annexe IV:	Etude de l'ordre antiferromagnétique, à basse température,dans le cas d'une bande demi-remplie	255

I - INTRODUCTION

INTRODUCTION

Nous étudions, dans ce mémoire, les propriétés physiques d'un système électronique correllé, décrit par le modèle de Hubbard, dans le cas particulier où le système considéré contient le même nombre d'électrons que de sites. Nous utilisons systématiquement le formalisme de l'intégrale fonctionnelle, et montrons qu'il n'est pas simplement un guide utile pour construire quelques approximations donnant des résultats qualitatifs, mais qu'au contraire il peut être utilisé pour décrire quantitativement le comportement thermique et la transition métal isolant d'un système complexe comme le dioxyde de Vanadium. Nous construisons différentes approximations de l'intégrale fonctionnelle qui nous permettent,dans le cas du modèle de Hubbard simple, d'obtenir non seulement les caractéristiques d'équilibre du système électronique (densité d'états, propriétés statistiques des moments magnétiques localisés...), mais surtout les fonctions de réponses, comme la susceptibilité magnétique, qui sont les quantités effectivement observables. L'introduction des fluctuations magnétiques dans la thermodynamique du modèle lève les désaccords qui apparaissaient entre l'expérience et les prédictions de la théorie du champ moyen. D'autre part, en utilisant toujours le formalisme de l'intégrale fonctionnelle, nous décrivons la dynamique stochastique (dans le temps réel) des fluctuations locales d'aimantation, et montrons que ces dernières peuvent avoir un temps de vie plus long que celui des électrons qui les forment. Cette différence d'échelles de temps éclaire le comportement schizophrénique des systèmes correllés, où des électrons itinérants peuvent créer des moments magnétiques qui apparaissent quasi localisés.

Avant de décrire l'organisation de ce mémoire, nous allons brièvement rappeler les grandes lignes des trois théories principales qui permettent de comprendre l'origine physique d'une transition métal isolant, et qui apparaissent en filigrane tout le long de cette étude.

a) Transition due à une rupture de la symétrie de translation : transition de Peierls [1] - Fröhlich [2]

Considérons un métal cristallin dont les électrons interagissent avec certaines excitations élémentaires, vibrations du réseau ou ondes de

spin. On conçoit facilement que les excitations qui se couplent le plus fortement au gaz d'électrons possèdent un vecteur d'onde soit nul, soit égal à $2\vec{k}_F$ (où $\vec{k}_F$ est le vecteur d'onde de Fermi). Elles permettent en effet aux électrons d'effectuer des transitions virtuelles, à énergie quasi nulle, de part et d'autre de la surface de Fermi. Ce couplage préférentiel induit, dans les courbes de dispersion des excitations, une anomalie de Kohn au vecteur d'onde $2\vec{k}_F$, et peut être assez intense pour entraîner la condensation d'un mode mou. Dans ce cas, la structure cristalline apparaît modulée avec la longueur d'onde $\lambda = \frac{\pi}{k_F}$ qui est en général incommensurable avec le pas du réseau initial : le système subit une brisure de la symétrie de translation. La force de l'interaction entre le gaz d'électrons et l'excitation élémentaire, ainsi que la direction du vecteur d'onde $2\vec{k}_F$ dépendent évidemment de la géométrie de la surface de Fermi. On montre [3] que la condensation d'un mode mou est fortement improbable dans un système tridimensionnel, alors qu'elle est très plausible dans un système lamellaire (c'est le cas de 2H - $TaSe_2$ [4]), et inévitable dans un système unidimensionnel (KCP[5a], TTF-TCNQ [5b]). Dans la phase déformée, la nouvelle zone de Brillouin s'étend de $-\vec{k}_F$ à $+\vec{k}_F$, et les nouvelles courbes de dispersion électronique sont grossièrement obtenues à partir des anciennes en repliant ces dernières dans la nouvelle zone de Brillouin. Le potentiel perturbateur induit de plus une levée de dégénérescence à $\mp\vec{k}_F$ qui, si les nouvelles bandes ne se recouvrent pas, correspond à l'apparition d'une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi : le système électronique est alors isolant à température nulle. L'entropie électronique d'un métal étant supérieure à celle d'un isolant, il existe une température critique au-dessus de laquelle l'état d'équilibre du système correspond cependant à l'état métallique non distordu. Le cas le plus simple où un tel phénomène apparaît est celui de la chaîne linéaire à un atome par maille et un électron par atome (phase métallique) qui, à température nulle, est énergétiquement instable vis à vis d'une dimérisation, la chaine à deux atomes par maille ayant un comportement d'isolant.

b) Transition de localisation : transition d'Anderson [6]

Il est bien connu que l'introduction d'une seule impureté de substitution dans un réseau cristallin peut provoquer, si le potentiel perturbateur lié à l'impureté est suffisamment grand, l'apparition d'un niveau discret à une énergie extérieure au support de la bande d'énergie initiale[7]. Le spectre d'énergie du système est alors séparé en

i) un spectre continu, associé aux états de diffusion qui sont décrits par des fonctions d'onde de Bloch légèrement perturbées. Ces états correspondent, dans la limite d'un cristal infini, à des états "délocalisés" décrits par des fonctions d'onde non normables.

ii) un spectre discret, décrivant l'état lié. La fonction d'onde de cet état est centrée autout de l'impureté perturbatrice, décroit exponentiellement à grande distance du centre perturbateur, et est donc normée. Un tel état est qualifié du terme "localisé".

Anderson a généralisé ces considérations, en s'intéressant au modèle de milieu désordonné suivant : il imagine un réseau infini, décrit en liaisons fortes, où les électrons sont soumis sur chaque site à un potentiel local aléatoire. Le système est entièrement décrit par la donnée des intégrales de transfert (non aléatoires) entre site, et par celle de la densité de probabilité du potentiel aléatoire local. On conçoit alors que pour certaines réalisation de l'alliage, le spectre d'énergie du système possède à la fois une portion continue (états délocalisés), et une portion discrète (états localisés). Si le désordre de potentiel est suffisamment fort, le spectre continu peut même complètement disparaître. Cependant, la moyenne de configuration de la densité d'états associée à chacune des réalisations possibles du système va apparaître comme continue. Si maintenant on choisit d'une part une énergie E pour laquelle la densité d'états moyenne est non nulle, et d'autre part un site quelconque i du réseau, Anderson montre que deux cas seulement peuvent se présenter :

i) Les états d'énergie E ont, avec la probabilité 1, une composante non nulle sur la fonction de Wannier centrée en i ce qui signifie que les états d'énergie E sont presque surement délocalisés.

ii) Les réalisations pour lesquelles il existe un état d'énergie E qui est alors décrit par une fonction d'onde ayant une composante non nulle sur le site i sont suffisamment peu nombreuses pour avoir un poids probabiliste nul. Ceci implique que les états d'énergie E sont presque surement localisés.

Il existe alors des énergies critiques, appelées seuils de mobilités, qui séparent ces deux types de comportement. On admet alors que, pour un système désordonné, si le niveau de Fermi est situé dans une région où

les états sont presque surement localisés, le système électronique a, à température et à fréquence nulles, une conductivité nulle : c'est un isolant. Par contre si le niveau de Fermi est situé dans la région des états presque surement délocalisés, le système a un comportement conducteur. Lieb et Wu [8] ont montré que, dans un système unidimensionnel, un désordre infinitésimal provoque la localisation de tous les états électroniques. Cette prédiction théorique semble être vérifiée expérimentalement [9]. Par contre la démonstration de l'existence de seuils de mobilité sur un arbre de Cayley [10] permet de conjecturer la coexistence, à des énergies différentes, d'états localisés et délocalisés dans les systèmes tridimensionnels désordonnés. Economou et Cohen [11] ont d'ailleurs établi un critère approximatif de localisation qui confirme cette conjecture. D'autre part, en postulant des hypothèses d'invariance d'échelle, Abrahams [12] et al ont montré que des états localisés et étendus ne pouvaient coexister que dans des systèmes de dimension supérieure à deux. Le comportement des systèmes strictement bidimensionnels semble pathologique [13,14], et n'est pas totalement élucidé.

c) Transition de corrélation : transition de Mott-Hubbard

Nous avons jusqu'ici considéré les électrons d'un solide comme indépendants, et donc négligé l'interaction coulombienne. Mott [15] a, le premier, remarqué que l'interaction électrostatique entre électrons pouvait être à l'origine d'une transition métal isolant. Il compare, pour un réseau d'atomes hydrogénoïdes, la perte d'énergie cinétique W obtenue en délocalisant les électrons par hybridation des fonctions d'onde atomique au gain d'énergie coulombienne U dû au fait que deux électrons peuvent alors être situés sur la même orbitale locale. W est, pour un rayon de Bohr a_o donné, une fonction décroissante de la distance interatomique R, tandis que U ne dépend que de a_o. Si U < W, c'est-à-dire, pour un réseau cubique simple, si $R < 5\ a_o$, l'énergie du système est minimum si les électrons sont délocalisés ; par contre si U > W, c'est-à-dire si les atomes sont suffisamment éloignés, la configuration énergétiquement stable est formée d'atomes indépendants et le système est isolant. Ce modèle permet d'interpréter semi quantitativement la transition isolant-conducteur qui apparaît dans le Silicium dosé au Phosphore lorsqu'on augmente la concentration de donneurs. Il a été généralisé [16] en introduisant, par la méthode de la fonctionnelle densité, le caractère non local de l'interaction coulombienne. Les effets de localisation, dûs au désordre de position des atomes de phosphore devraient cependant être pris en compte [17]. Ce modèle explique d'autre part le caractère

isolant de l'oxyde de Nickel, qui est incompréhensible dans la théorie classique des bandes. Hubbard [18] a formalisé l'argument de Mott en étudiant l'hamiltonien

$$H = \sum_{i,j,\sigma}{}' c^{+}_{i\sigma} t_{ij} c_{i\sigma} + \sum_{i} U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

qui décrit un système d'électrons de spin σ, se propageant des sites i aux sites j grace aux intégrales de transfert t_{ij} et interagissant avec un potentiel répulsif U lorsqu'ils se trouvent à deux sur le même site. Dans le cas où le nombre d'électrons est égal au nombre de sites (ce qui correspond pour U = 0, à une configuration métallique), il a montré que pour U suffisamment grand, la densité d'états monoélectronique au niveau de Fermi est nulle, et donc que le système est isolant.

L'hamiltonien de Hubbard a donné lieu a toute une floraison de travaux.En particulier,Brinkman et Rice[19],en généralisant une méthode dûe à Gutzwiller[20],ont décrit l'état de base du système électronique en utilisant une fonction d'onde multiélectronique variationnelle qui dépend de deux paramètres:le nombre de sites doublement occupés ,et la discontinuité du facteur d'occupation monoélectronique au niveau de Fermi q.Ils montrent que, lorsque U varie,le systême passe d'un comportement métallique ($q\neq0$) à un comportement isolant ($q=0$) et,en supposant la théorie des liquides de Fermi applicable,que la susceptibilité magnétique comme la masse effective doivent diverger à la transition.Il nous semble cependant que la voie la plus prometteuse pour traiter la thermodynamique d'un tel système est due à Wang et al [21],qui ont montré,en introduisant un formalisme d'intégrale fonctionnelle (voir l'annexe 1),que la fonction de partition de l'hamiltonien de Hubbard s'exprime comme la somme de fonctions de partition d'électrons indépendants en interaction avec tous les champs (d'échange et de Coulomb)dynamiques possibles.En partant de cette formulation exacte,et en construisant une approximation d'alliage statique autocohérente,Cyrot[22]a prédit l'existence de cinq phases différentes:métal normal,métal paramagnétique à moments localisés fractionnaires,métal antiferromagnétique,isolant paramagnétique et isolant antiferromagnétique.L'existence de la transition métal normal-métal à moments localisés n'a cependant pas été confirmée directement par l'expérience.Ce modèle permet par contre d'expliquer l'origine de la transition métal-isolant en température,qui apparait dans V_2O_3 [23].

Nous avons débuté l'étude exposée dans ce mémoire avec l'intention d'expliquer la transition métal-isolant qui apparait à 340K dans le dioxyde de Vanadium. Cette transition est associée à l'apparition simultanée, dans la phase basse température isolante, d'un doublement de la maille cristalline dû à une dimérisation de chaines couplées d'atomes de Vanadium, et de moments magnétiques localisés sur ces mêmes atomes. Nous exposons, dans le chapitre II, un modèle de cette transition de phase qui prend en compte à la fois le couplage électron-phonon (mécanisme de Peierls) et le couplage électron-électron (mécanisme de Hubbard). Nous montrons que, dans le cas de VO_2, c'est la compétition de ces deux mécanismes qui rend la transition fortement du premier ordre, le phénomène moteur étant les corrélations électroniques, qui sont traitées dans le formalisme de Cyrot. Le modèle rend bien compte de l'ensemble des caractéristiques expérimentales de la transition, à l'exception du comportement de la susceptibilité magnétique en phase métallique. D'autre part il prédit l'existence, au dessus de 340K, de moments magnétiques localisés fractionnaires, qui devraient disparaître vers 900°K, et qui n'ont jamais été observés expérimentalement.

Devant ce désaccord entre expérience et théorie, relatif aux propriétés magnétiques de VO_2, nous avons cherché à étudier plus précisément les propriétés d'un système électronique décrit simplement par l'hamiltonien de Hubbard, en utilisant systématiquement le formalisme de l'intégrale fonctionnelle. Dans le chapitre III, nous étudions l'approximation d'alliage statique, traitée en champ moyen. Nous retrouvons le diagramme de phase de Cyrot, et démontrons analytiquement que, à température nulle, la transition métal isolant obtenue en faisant varier U est du troisième ordre. La transition de disparition de moments localisés, quoique du second ordre, ne correspond à aucune brisure de symétrie, mais à la coalescence d'une infinité de points selles en un point unique. Nous montrons d'autre part, en utilisant les mêmes approximations, que la susceptibilité magnétique passe continuement, quand U croit d'un comportement de Pauli à un comportement de Curie. Cette fonction de réponse atteint cependant un maximum anguleux à la transition de disparition de moments lorsque, pour U fixé, la température varie.

Pour s'assurer de la nature de la transition de disparition de moments localisés, nous traitons, dans le chapitre IV, l'approximation d'alliage statique du modèle de Hubbard en incluant dans la thermodynamique du système la contribution des fluctuations locales de champ d'échange. Ceci nous conduit à introduire un paramètre d'ordre fonctionnel, la densité de probabilité de champ d'échange, qui est définie de façon autocohérente.

Nous constatons que, à température finie, les deux transitions de phase (apparition de moments magnétiques localisés et ouverture d'une bande d'énergie interdite autour du niveau de Fermi) disparaissent. Il existe cependant une température caractéristique qui sépare un régime basses températures où le système est un isolant de mobilité (au sens d'Anderson) portant des moments magnétiques quasi localisés, d'un régime haute température métallique soumis à des fluctuations de spin. La susceptibilité magnétique, habillée des fluctuations de champ d'échange ne présente plus de singularité. Cependant, à température nulle, nous retrouvons les résultats de la théorie du champ moyen.

Pour décrire l'effet des fluctuations quantiques du champ d'échange, importantes à basse température, il faut tenir compte explicitement de leur dynamique. A cet effet nous élaborons, dans le chapitre V, une théorie des alliages dynamiques qui décrit la propagation moyenne d'un électron dans un système électronique, traité en liaisons fortes, où les potentiels locaux fluctuent dans le temps de façon markovienne. Nous construisons une généralisation de l'approximation du potentiel autocohérent qui permet d'évaluer des moyennes d'histoires (et non des moyennes de configuration comme en théorie des alliages statiques). Nous utilisons cette méthode dans le chapitre VI, pour décrire la dynamique des fluctuations locales du champ d'échange, et montrons que la polarisation locale de spin peut durer beaucoup plus longtemps que le temps de séjour des électrons qui en sont la cause. Nous trouvons que les fluctuations dynamiques font disparaître, à température nulle, les deux transitions de phase obtenues dans l'approximation du champ moyen. Il existe cependant une valeur caractéristique de U qui sépare un régime métallique dominé par des fluctuations rapides de champ d'échange d'un régime quasi isolant où la dynamique des fluctuations d'aimantation locale est lente. L'existence de moments magnétiques quasi localisés fractionnaires et l'apparition d'une transition de mobilité ne sont alors que de simples conséquences du phénomène de "rétrécissement par le mouvement" (motional narrowing).

L'ensemble de nos résultats est discuté dans une conclusion. Nous avons reporté en annexe un rappel du formalisme de l'intégrale fonctionnelle, et l'explicitation de quelques propriétés utiles de l'approximation du potentiel autocohérent. Nous développons rapidement, dans l'annexe III, une application de la théorie des alliages dynamiques à

l'étude des spectres d'absorption des semi-conducteurs en présence de phonons. Enfin nous ébauchons,dans l'annexe IV ,un traitement du modèle de Hubbard qui prend en compte à la fois les fluctuations statiques du champ d'échange et l'ordre antiferromagnétique. Nous avons regroupé,par commodité,les références à la fin de chaque chapitre.

REFERENCES

1 R.E.Peierls,Quantum theory of solids.Clarendon Press.Oxford.(1955)

2 H.Frölich,Proc.Roy.Soc.A233,296 (1954)

3 J.Friedel,"Phases changes and electron-phonon coupling in perfect cristals",in Electron-Phonon Interaction and Phase Transitions; NATO Advanced Study Institutes Series.Edited by T.Riste,Plenum Press (1977).

4 J.A.Wilson,F.J.Di Salvo,S.Mahajan,Adv.Phys.24,117 (1975)
W.L.Mc Millan,Phys.Rev.b 16,643 (1977)

5 a) R.Comès,M.Lambert,H.Launois,H.R.Zeller,Phys.Rev.B 8,571 (1973)
b)F;Denoyer,R.Comès,A.F.Garrito,A.J.Heeger, Phys.Rev B14,2376 (1976)
c)P.Bak:"Phase transition in quasi one-dimentionnal metals (TTFTCNQ and KCP)",même reference que (3)

6 P.W.Anderson, Phys.Rev.109,1492 (1958)

7 G.F.Koster,J.C.Slater,Phys.Rev.86,1208 (1954)

8 E.H.Lieb,F.Y.Wu,Phys.Rev.Lett.20,1445 (1968)

9 N.Giordano,W.Gilson,D.E.Prober,Phys.Rev.Lett. 43,725 (1979)

10 R.Abou-Chacra,P.W.Anderson,D.J.Thouless,J.Phys.C6,1734 (1973)

11 E.N.Economou,M.H.Cohen,Phys.Rev.b 5,2931 (1972)

12 E.Abrahams,P.W.Anderson,D.C.Licciardello,T.V.Ramakrishman,Phys.Rev. Lett.42,,673 (1979)

13 J.L.Pichard,G.Sarma,J.Phys.C 14,L127 (1981)

14 F.Wegner,Z.Physik B 35,207 (1972),et b 36,209 (1980)

15 N.F.Mott,Proc.Phys.Soc.Lond.A62,416 (1949)

16 A.Ghazali,P.Leroux-Hugon,Phys.Rev.Lett.41,1569 (1978)

17 N.F.Mott,Z.Zimanon,Rep.Prog.Phys.33,881 (1970)
N.Mott,Metal Insulator Transitions.Taylor and Francis ltd.London (1974)

18 J.Hubbard,Proc.Roy.Soc.A276,238 (1963)

19 W.F.Brinkman,T.M.Rice,Phys.Rev.B2,4302 (1970)

20 M.C.Gutzwiller,Phys.Rev.137,1726 (1965)

21 S.Q.Wang,W.E.Evenson,J.R.Schrieffer,Phys.Rev.Lett.23,92 (1969)

22 M.Cyrot,J.de Phys.33,125 (1972)

23 M.Cyrot,P.Lacour-Gayet,Sol.St.Comm.11 ,1767 (1972)

II

ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSITION METAL-ISOLANT DU DIOXYDE DE VANADIUM

ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSITION METAL-ISOLANT DU DIOXYDE DE VANADIUM: CORRELATIONS ELECTRONIQUES ET INTERACTION ELECTRON-RESEAU.

Le dîoxyde de Vanadium présente à 340K une transition de phase fortement du premier ordre.La phase basse température semiconductrice possède une symétrie monoclinique et une susceptibilité magnétique pratiquement nulle.Par contre la phase haute température est métallique,avec une symétrie tétragonale,et une susceptibilité magnétique de type Pauli renforcée,variant notablement avec la température.

Nous exposons,dans ce chapitre, une théorie microscopique de cette transition de phase,qui prend en compte,dans un formalisme unifié,les interactions électron-réseau et éléctron-électron.Le modèle est décrit de façon exhaustive dans l'article qui forme le corp de ce chapitre.Ce paragraphe introductif a simplement pour but d'en dégager les grandes lignes.

La structure électronique de VO_2,en phase métallique,est relativement complexe:deux bandes différentes se chevauchent au niveau de Fermi.L'une,nommée $d_{//}$,a pour origine la faible hybridation d'une orbitale d centrée sur chacun des atomes de Vanadium.L'autre,nommée π^* ,est beaucoup plus large et provient de l'hybridation de deux autres orbitales d des atomes de Vanadium avec les orbitales p des atomes d'oxygène.
D'autre part, la variation de la structure cristallographique à la transition a été bien caractérisée.La transition quadratique-monoclinique est associée à un doublement de la maille cristalline,consécutive à une dimérisation et une torsion de chainescouplées d'atomes de Vanadium,et le paramètre d'ordre cristallographique η s'identifie à un mode de vibration dont le vecteur d'onde n'est pas parallèle aux chaines de Vanadium.

Deux phénomènes indépendants peuvent a priori être à l'origine de la transition de phase:

-Le couplage électron-phonon (mécanisme de Peierls) entre les électrons de la bande $d_{//}$ et le mode de vibration η .

-Les corrélations électroniques (mécanisme de Hubbard) duesà l'interaction électrostatique entre les électrons de la bande étroite $d_{//}$ .Le degré de corrélation est caractérisé,dans le formalisme de l'intégrale fonctionnelle, par l'amplitude μ des moments magnétiques localisés sur les atomes de Vanadium.

Nous construisons un modèle microscopique de la transition qui dépend explicitement des deux paramètres η et μ .L'hamiltonien du système

s'écrit:

$$H = H_{o//} + H_{o*} + H_{e-e} + H_{res}$$

où - H_{res} décrit l'énergie élastique du réseau en présence de la distorsion statique .

- $H_{o//}$ et H_{o*} sont les hamiltoniens d'électrons indépendants associés aux deux bandes, en présence de la distorsion.

- H_{ee} est le terme d'interaction entre électrons, qui se décompose en un terme interbande $H_{//*}$, et deux termes intrabandes H_{**} et $H_{//,//}$.

Nous traitons $H_{//*}$ et H_{**} dans l'approximation de Hartree-Fock. Ils induisent donc un déplacement des centres de gravité des bandes $d_{//}$ et π^* qui dépend de leur remplissage mutuel. $H_{o//} + H_{//,//}$ définit, pour les électrons $d_{//}$, un modèle de Hubbard, dont la thermodynamique est étudiée par la méthode de l'intégrale fonctionnelle. L'éxistence de moments localisés sur les atomes de Vanadium et leur couplage antiferromagnétique est dû à la présence du terme d'interaction .

Les caractéristiques des bandes électroniques non perturbées, décrites par $H_{o//}$ et H_{o*}, dépendent de l'amplitude de la distorsion statique η . La variation du champ cristallin en fonction de la distorsion est décrite en posant que la distance énergétique entre les centres de gravité des deux bandes est une fonction quadratique de η , et l'influence de la dimérisation des chaines de Vanadium se reflète dans la dépendance en η de la forme de la densité d'états de la bande $d_{//}$ (creusement de la densité d'états au centre de la bande). Enfin les intégrales effective d'échange, couplant les moments magnétiques localisés, varient évidemment avec la dimérisation des chaines.

La position des bandes électroniques, ainsi que la forme de leur densité d'états effective dépend donc de façon autocohérente des deux paramêtres variatinnels η et μ , dont les valeurs d'équilibre sont obtenues en minimisant l'énergie libre totale du système. Les paramêtres du modèle (caractéristiques des bandes non perturbées, force des potentiels d'interaction) ont des valeurs communément acceptées dans la littérature.

Nous montrons que la compétition entre les deux types d'interaction est à l'origine de l'aspect premier ordre de la transition. Ce sont les corrélations électroniques qui, à suffisamment basse température, provoquent l'établissement d'une distortion finie du réseau. En phase semiconductrice, la bande $d_{//}$ est séparée en deux sous-bandes, et le niveau de Fermi est situé entre la sous-bande de Hubbard de basse énergie et la bande π^* . Les atomes

de Vanadium portent un moment magnétique proche de l'unité,et forment des dimères antiferromagnétiques dont la susceptibilité est quasi nulle.Nous retrouvons toutes les caractéristiques expérimentales de la transition de phase à 340K.Cependant le modèle prédit,entre 340K et environ 800K,l'existence,en phase métallique,de moments magnétiques fractionnaires qui n'ont jamais été observés.De plus il ne permet pas d'évaluer correctement,dans cette phase la susceptibilité magnétique.

Nous montrons,dans les chapitres qui suivent,que la transition de disparition de moment prédite par notre modèle n'est qu'un artéfact dû aux approximations introduites dans l'analogie d'alliage binaire statique permettant d'évaluer l'intégrale fonctionnelle qui définit la fonction de partition du modèle de Hubbard,et que la susceptibilité magnétique présente bien,en phase métallique et à haute température,un comportement de type Pauli renforcé.

PHYSICAL REVIEW B VOLUME 22, NUMBER 11 1 DECEMBER 1980

Electron correlations and electron-lattice interactions in the metal-insulator, ferroelastic transition in VO_2: A thermodynamical study

D. Paquet
Centre National d'Etudes des Télécommunications, 196 rue de Paris, 92220 Bagneux, France*

P. Leroux-Hugon
Groupe de Physique des Solides, de l'Ecole Normale Supérieure, Université Paris VII, Tour 23, 2 place Jussieu, 75221 Paris Cedex 05, France*

(Received 17 March 1980)

We present a model of the VO_2 phase transition which incorporates both electron-electron and electron-lattice interactions and accounts for the presence of two d bands (π^* and $d_{\parallel}$) overlapping at the Fermi level of the metallic phase. Attention is given to the crystallographic symmetry change at the transition and to the properties of the associated order parameter. To take into account electron-electron interaction, we use the functional-integral treatment of the Hubbard Hamiltonian. Then, to account for the electron-lattice interaction, the center of gravity and the shape of the d bands are chosen so as to depend explicitly on the lattice distortion. Finally spin-spin interactions are described in terms of an Ising-like model. This treatment leads to a free energy expression which, at a given temperature, depends on two variational parameters: the mean amplitude of the local moment μ and the amplitude of the lattice distortion η. Minimization of the free energy with respect to η and μ leads to the temperature dependence of these quantities. The transition which is a first-order one, appears to be driven by electron correlations which, below the transition temperature, stabilize a distorted phase with paired local magnetic moments on the vanadium sites and a density of states gap between the lower Hubbard $d_{\parallel}$ and the π^* band. Our model lends itself to discussion of the magnetic susceptibility which, in the insulating phase, is governed by the pairing of the local magnetic moments, induced by the electron-lattice interaction. Using accepted values of the electronic structure parameters, we find a fairly quantitative agreement with experiment. We account for all the features of the ferroelastic, metal-insulator transition of VO_2.

I. INTRODUCTION

Vanadium dioxide offers one of the most studied examples of a compound undergoing an insulator-to-metal transition. This transition, at 340 K, is a first-order one, its striking feature being to display lattice, electronic, and magnetic aspects. Indeed there is a spontaneous lattice distortion (i.e., a symmetry change) and a discontinuous variation of both the electrical conductivity and the magnetic susceptibility with such a large amplitude that none of these changes may be considered as a marginal consequence of the primary mechanism inducing the others.

Despite the obvious interactions of these three aspects, the VO_2 transition has long been taken as a prototype of the metal-insulator transition induced by the crystalline distortion, which opens a gap in the electronic density of states.[1] This general scheme has been substantiated by Goodenough[2] who has put forward a band-structure model in which the nature of the relevant bands and the two electron-phonon coupling mechanisms, associated with the displacement of the vanadium ions (interband deformation-potential coupling and intraband Peierls-dimerization coupling), were identified. Later on, detailed studies of the effect of Cr doping on magnetic properties,[3] showing in particular the formation of magnetic moments localized on a vanadium chain in two intermediate phases of VO_2, have emphasized the primary importance of electron-electron correlations as they are accounted for in the Hubbard model.[4] These various aspects have been synthetized in the Zylbersztejn-Mott[5] model which incorporates the electronic structure, the lattice distortion, and the Hubbard interaction in quantitative agreement with experiments but which is relying on an implicit thermodynamical calculation (e.g., calculation of the free energy versus lattice distortion) which has not been implemented. Finally, a recent electronic-structure cal-

 ©1980 The American Physical Society

culation[6] has confirmed previous conjectures but went back to electron-lattice mechanisms by suggesting the formation of a charge-density wave accompanied by a periodic lattice distortion, i.e., a mechanism which postulates the softening of a normal phonon mode at the transition.

In the meantime Evanson, Schrieffer, and Wang[7] (to be refered to as ESW) and Cyrot[8] have devised a method of handling the thermodynamics of the Hubbard model in terms of a functional integral. On this basis, approximation schemes may be specified which enable one to perform explicit calculations; using this method, specific problems like the one involving the lattice[9] or the spin-polaron formation[10] have been studied. It thus seems that one has at one's disposal all that is needed to tackle a complex problem like the one of the VO_2 transition which involves (i) a multiband structure, (ii) various types of electron-lattice coupling, and (iii) important electron-electron interactions.

The aim of this paper is to attempt such a comprehensive analysis in which all the relevant interactions are introduced on the same footing, with due attention given to the self-consistency requirements. Essential to our analysis is the fact that our starting point is an unbiased one; i.e., our model does not introduce any implicit hypothesis regarding which of the interactions is the leading one.

To account for the symmetry change at the transition, one is bound to introduce the crystallographic order parameter; deduced from the symmetry requirements,[11] this parameter η is identified with the static amplitude of a normal phonon mode. On the other hand, the ESW-Cyrot treatment of the Hubbard model naturally introduces another parameter μ, which specifies the electronic degrees of freedom and which is identified with the average amplitude of the local magnetic moments. Thus the thermodynamics of our Hamiltonian derives from the η and μ dependence of the free energy of the system.

We do not find it necessary to review the abundant literature of the VO_2 transition, a subject which has been carefully covered by previous authors, most noticeably in Refs. 5, 6, and 12. In the course of our discussion, we will need actual values of some parameters, for most of them we will use accepted values taken from this literature.

Although the basic method we use, namely, the functional-integral method, has been put on a sound basis by the work of ESW,[7] Cyrot,[8] and others,[10] its implementation for the specific problem of VO_2 has led us to introduce some improvements which are worth quoting here. These are (i) the influence of the Peierls dimerization on the distorted band in terms of order-parameter η-dependent moments of the density of states, (ii) a Hartree-like incorporation of the interband on-site electron-electron interaction which self-consistently accounts for the energy shift of the center of gravity of the relevant bands as a function of their mutual filling. With a set of parameters taken from the literature, our model leads to quantitative results in fair agreement with experiments regarding the transition temperature, the latent heat, the temperature dependence of the electronic gap, the lattice distortion, and the spin-correlation function in the insulating phase. Variations in a wide range of the values of the set of parameters we use, do not change the qualitative behavior of the transition. Our thermodynamical analysis makes it clear that the transition is a first-order one and allows us to conclude that electron-electron interactions are the leading mechanism of the phase transition: the growing of local moments (paired in the insulating phase) under cooling triggers the lattice distortion. Our statement, we believe, draws its strength from the "unbiased" character of the Hamiltonian we start from.

The organization of the paper is as follows. In Sec. II, we review the background of the model. This model is presented in Sec. III: the specific Hamiltonian is constructed (Sec. III A), the functional-integral method is recalled to justify the approximations made (Sec. III B), then the coherent-potential approximation, used to solve the equivalent alloy problem (Sec. III C) and the way we account for the Peierls dimerization (Sec. III D) are presented; finally the exchange interactions between localized moments are discussed in terms of an Ising-like model (Sec. III E). The thermodynamics of the model is elaborated in Sec. IV in which numerical results are presented. The magnetic properties in both phases are discussed in Sec. V, where some comments are made on improvements to be carried on the description of the correlated metallic phase. Our results are summarized and briefly commented on in Sec. VI. Some ancillary developments regarding the scaling of the electron-electron interaction constants, the sketch of the transfer matrix method in the Ising problem, and the comparison with the phenomenological theory of "triggered" phase transitions are deferred to the Appendixes. Preliminary accounts of this work have been given in Ref. 13.

II. BACKGROUND OF THE MODEL

A. Symmetry consideration

The high-temperature phase of VO_2 exhibits the rutile structure: the unit cell has two unequivalent vanadium atoms, each of them being at the center of a slightly distorted octahedron, these two vanadium atoms belonging to two unequivalent chains parallel to the c axis. The space group of the rutile structure is $P4_2/nmn$. The low-temperature (M_1) phase be-

longs to the space symmetry $P2_1/c$, the twofold monoclinic axis being perpendicular to the tetragonal axis of the rutile phase lost at the transition: the unit cell has then four unequivalent vanadium atoms. As shown by Brews,[11] the transition can be described by an order parameter transforming like an irreducible representation of the $P4_2/mnm$ space group, associated to the R point $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ of the primitive tetragonal Brillouin zone. This representation is a four-dimensional one: two dimensions for the small representation multiplied by the two branches of the star of the wave vector. Let us call η_1 and η_2 the order-parameter components associated with the subspace relative to a single branch of the star. The $R \rightarrow M_1$ phase transition corresponds to spontaneous values of the order parameter $\eta_1 = \pm\eta_2 \neq 0$. However spontaneous values $\eta_1 = 0$ and $\eta_2 \neq 0$ or $\eta_1 \neq 0$ and $\eta_2 = 0$ would lead to another monoclinic phase (space group $B2/m$) and $\eta_1 \neq 0$, $\eta_2 \neq 0$ with $\eta_1 \neq \eta_2$ to a triclinic phase (space group $P\bar{1}$). These phases, M_2 and T, respectively, have been evidenced[14,15] in Cr-doped VO_2 and in pure VO_2 under uniaxial stress.[16] Other possibilities, associated with spontaneous values for the four components of the order parameter, would correspond to other phases with fourfold multiplication of the unit cell which has not been evidenced. By looking at the symmetry of the lattice modes, one finds three modes of vanadium displacements corresponding to the symmetry of the order parameter but no oxygen displacement mode having this symmetry. The atomic displacements at the $R \rightarrow M_1$ transition have been identified as corresponding to both a pairing of V atoms along V chains and a tilt of these atoms perpendicular to the c axis, this complex motion being common to the two unequivalent chains. It is worth pointing out that, contrary to the conjecture in Ref. 2, the two displacement components of the V atoms are not independent. Indeed symmetry arguments require that the tilt of the V atom on chain 1 be associated to pairing on chain 2; we may call η_1 the common amplitude of these displacements, and conversely the tilt on chain 2 has to be associated to pairing on chain 1 with amplitude η_2 (see Fig. 1). One sees that atomic displacements at the $R \rightarrow M_1$ transition transform like the abstract order parameter. One also verifes that the $(\eta_1 = 0, \eta_2 \neq 0)$ and $(\eta_1 \neq 0, \eta_2 = 0)$ possibilities correspond to both the symmetry change and the atomic displacements at the $R \rightarrow M_2$ transition and that the $(\eta_1 \neq 0, \eta_2 \neq 0, \eta_1 \neq \eta_2)$ possibility corresponds to the atomic displacements in the T phase which must possess the $(P\bar{1})$ space symmetry. From a crystallographic viewpoint, the $R \rightarrow M_1$ transition must be described by the abstract order parameter, itself identified with the rutile normal modes we have just described. Any thermodynamic description of the transition is bound to use this order parameter, the intermediate phases M_2 and T naturally appearing as internal possibilites of such a description. In what follows, we will limit ourselves to study the $R \rightarrow M_1$ transition, calling η the common value of η_1 and η_2.

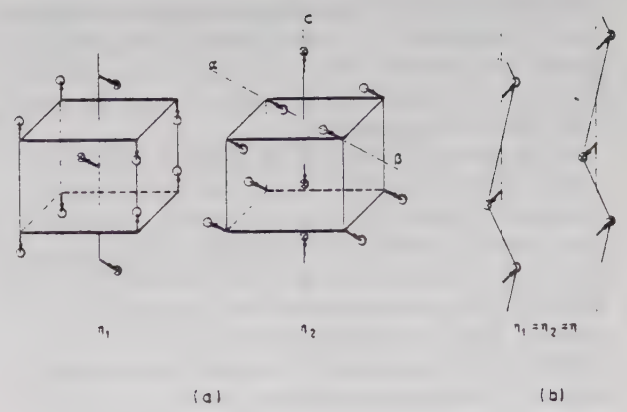


FIG. 1. (a) Motion of the vanadium atoms associated with the normal-mode components transforming as η_1 and η_2. Circles and crossed circles are nonequivalent atoms forming nonequivalent chains, parallel to the c axis in the rutile phase. Interchange of η_1 and η_2 corresponds to interchange between tilt and pairing on a given chain. (b) Sketch of the actual atomic displacement occurring at the phase transition in the $\alpha\beta$, c plane. This displacement corresponds to $\eta_1 = \eta_2 = \eta$ and the same combination of tilt and pairing on the two nonequivalent chains.

B. Electron-electron correlations (Hubbard) versus electron-lattice interactions (Peierls)

Crystal-field and bonding considerations,[2] cluster calculations,[17] and band-structure calculations[6,18] agree on the qualitative features of the metallic VO_2 electronic structure: the conduction band is made of crystal-field-split vanadium d orbitals, which, depending on their symmetry, are differently hybridized with oxygen p orbitals. The Fermi level falls within two degenerate bands, a narrow $d_{\parallel}$ one essentially made of d orbital overlapping along the c axis and accomodating two electrons per vanadium, and a wider antibonding π^* band, made of d orbitals pointing towards oxygen atoms and hybridized with their p orbitals and accomodating four electrons per vanadium. The d^1 configuration of the V^{4+} ion allows a single electron to be shared by these $d_{\parallel}$ and π^* bands. Owing to (i) their different widths and (ii) their different anisotropies ($d_{\parallel}$ band is highly anisotropic while π^* is more spherical), these two bands are expected to respond in a different way either to electron-electron interactions (significant only for the narrow $d_{\parallel}$ band) or to a

lattice distortion.

As first conjectured by Goodenough[2] and confirmed by cluster calculation,[17] due to the lattice distortion the antibonding π^* band raises above the Fermi level and the $d_{\parallel}$ band becomes half filled. Further $d_{\parallel}$-band splitting may originate from either vanadium pairing along the c axis (Peierls mechanism) or from the opening of a correlation gap (Hubbard mechanism). There has been an active debate to ascertain the relative importance of each mechanism: the occurrence of localized spin-$\frac{1}{2}$ moments on one chain in the M_2 phase strongly favors the Hubbard mechanism[3,5]: on the other hand, recent band-structure and generalized susceptibility $\chi(\vec{q})$ calculations[6] emphasize the nesting features of the metallic Fermi surface and suggest the formation of a charge-density wave associated to a lattice periodic distortion with wave vector $\vec{q} = \Gamma R$ (Γ being the center of the Brillouin zone). Let us notice that the peak in $\chi(\vec{q})$ for $\vec{q} = \Gamma R$ results only from the $d_{\parallel}$-band contribution.

The Peierls mechanism acting alone seems unable to account for all the features of the transition for the following reasons. In the first place, current estimates of both the bandwidth[6,18] and the electron-lattice interaction term[17] hardly lead to the opening of a gap within the half-filled $d_{\parallel}$ band. More precisely, this mechanism would be very efficient for a distortion acting on uncoupled chains whereas nesting arguments[6] imply interchain coupling (i.e., nonvanishing interchain-hopping integrals) and the actual distortion with wave vector $\vec{q} = \Gamma R$ is expected to open only local gaps in the Fermi surface but not one in the density of states. Secondly, this mechanism cannot account for the formation of local moments in the M_2 phase nor for the temperature dependence of the magnetic susceptibility in the metallic phase. One may notice that a charge-density-wave mechanism would be sensitive to any change in the Fermi surface and especially to that brought about by Cr doping which is expected to introduce an extra electron and thus to raise the Fermi level.[19] Cr doping is known to induce new phases while keeping the temperature range of the metallic phase stability unchanged. Finally, the latent heat associated with the R-M_1 and R-M_2 transitions (i.e., metal-insulator transitions) are much larger than those corresponding to M_2-T and T-M ones (crystallographic transitions between insulating phases), a phenomenon which would hardly be understood on a simple Peierls mechanism basis. At this point, it is worth noticing that, beside the electron-lattice interactions (namely, the π^*-$d_{\parallel}$ band splitting and Peierls distortion), there is experimental evidence for electron-phonon interactions leading to a global softening of the phonon modes in the metallic phase. The strongest one coming from Debye-Waller factor measurements.[20] There is, however, no indication that the transition is driven by a strong softening of lattice modes associated with the R point of the Brillouin zone.

However, the description of the transition in terms of the Hubbard model alone suffers from obvious deficiencies. First, a lattice distortion is required to lift the $d_{\parallel}$-π^* degeneracy and previously developed symmetry arguments show that a tilt of vanadium atoms also implies their pairing. More generally, a Hubbard mechanism cannot break any crystallographic symmetry nor account for the symmetry properties of the order parameter. Finally, the vanishing magnetic susceptibility in the M_1 phase implies some spin-dimerization mechanism which originates in vanadium pairing.

To summarize, any theory attempting to account for the major features of the transition, namely, symmetry breaking, gap opening, and magnetic properties, and to give a quantitative thermodynamical analysis must incorporate both mechanisms on an equal footing.

C. Electronic-structure parameters

In this section, we will extract from the literature a set of data on which the authors seem to agree and which will constitute the framework of our model.

In the first place, we assume the metallic phase Fermi level to lie 0.44 eV above the bottom of the $d_{\parallel}$-π^* complex which has itself a width of 2 eV.[5,18] In this configuration the $d_{\parallel}$ band accomodates 0.75 electrons per vanadium. Symmetry considerations show that the upward motion of the π^* band and the downward motion of the $d_{\parallel}$ band must be a quadratic function of the order parameter η, the center of gravity of the $d_{\parallel}$-π^* complex being stationary. Using the cluster calculation of Sommers *et al.*,[17] we take for the deformation potential constant the value $\Xi = 30$ eV/Å [see Eqs. (4.6) and (4.7) below]. Finally for the value of the $d_{\parallel}$ electron Hubbard interaction term we will use $U_{\parallel} = 1.1$ eV, which is close to the estimate that Sommers and Doniach[21] obtained from a self-consistent, unrestricted Slater $X\alpha$ cluster calculation.

III. MODEL

A. Hamiltonian

Within the spirit of the Hubbard model, the most general Hamiltonian suited to our problem is

$$H = H_{0\parallel} + H_{0*} + H_{e\text{-}e} + H_{\text{latt}} , \tag{3.1}$$

where $H_{0\parallel}$ and H_{0*} are tight-binding terms describing, respectively, the $d_{\parallel}$ and π^* band in the absence

of electron-electron interactions:

$$H_{0\parallel} = \sum_{i,\sigma} \epsilon_{\parallel}(\eta) a_{i\sigma}^{\dagger(\parallel)} a_{i\sigma}^{(\parallel)} + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij}^{(\parallel)}(\eta) a_{i\sigma}^{\dagger(\parallel)} a_{j\sigma}^{(\parallel)} \quad , \tag{3.2a}$$

$$H_{0*} = \sum_{\substack{i,\sigma \\ l=1,2}} \epsilon_{*}(\eta) a_{i\sigma}^{\dagger(*l)} a_{i\sigma}^{(*l)} + \sum_{\substack{i,j,\sigma \\ l=1,2}} t_{ij}^{(*)} a_{i}^{\dagger(*l)} a_{j}^{(*l)} \quad , \tag{3.2b}$$

in which the η dependence of $\epsilon_{\parallel}$ and ϵ^{*} and of $t_{ij}^{(\parallel)}$ accounts for the deformation potential acting on the $d_{\parallel}$ and π^{*} bands and for the distortion dependence of the $d_{\parallel}$ hopping integral; creation and destruction operators operate on Wannier states with spin σ localized on site i and made from d_{xy} wave functions for $a_{i\sigma}^{\dagger(\parallel)}$ and $a_{i\sigma}^{(\parallel)}$, and from d_{yz} (d_{xz}, respectively), wave functions for $a_{i\sigma}^{\dagger(*1)}$ and $a_{i\sigma}^{(*1)}$ (respectively, $a_{i\sigma}^{\dagger(*2)}$ and $a_{i\sigma}^{(*2)}$), accounting for the degeneracy of the π^{*} band. The sum runs over the N lattice sites of the crystal. $H_{e\text{-}e}$ describes the electron-electron interaction and, under its most general form, $H_{e\text{-}e}$ is written:

$$H_{e\text{-}e} = \sum_{\substack{i,j,k,l \\ \alpha,\beta,\gamma,\delta}} U_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} a_{i\alpha}^{\dagger} a_{j\beta}^{\dagger} a_{k\gamma} a_{l\delta} \quad ,$$

where i, j, k, and l are site indices and α, β, γ, and δ label both the orbital and the spin state of the d wave functions: electrostatic interactions with the core electrons are implicitly accounted for in the $\epsilon_{\parallel}$ and ϵ_{*} energies. In keeping with the spirit of the Hubbard approximation, we retain only the interactions on a single site, namely $i = j = k = l$. Among the selected terms, we retain only those including pairs of associated creation and destruction operators $n_{i}^{(\alpha)} = a_{i}^{\dagger(\alpha)} a_{i}^{(\alpha)}$, forgetting about more complex spin and charge fluctuations. We are then left with

$$\begin{aligned} H_{e\text{-}e} = \sum_{i} [& U_{\parallel} n_{i\uparrow}^{(\parallel)} n_{i\downarrow}^{(\parallel)} + U_{*}(n_{i\uparrow}^{(*1)} n_{i\downarrow}^{(*1)} + n_{i\uparrow}^{(*2)} n_{i\downarrow}^{(*2)}) + W_{**}(n_{i\uparrow}^{(*1)} + n_{i\downarrow}^{(*1)})(n_{i\uparrow}^{(*2)} + n_{i\downarrow}^{(*2)}) \\ & + W_{*\parallel}(n_{i\uparrow}^{(\parallel)} + n_{i\downarrow}^{(\parallel)})(n_{i\uparrow}^{(*1)} + n_{i\downarrow}^{(*1)} + n_{i\uparrow}^{(*2)} + n_{i\downarrow}^{(*2)})] \quad , \end{aligned} \tag{3.3}$$

where $U_{\parallel}$ and U_{*} are the specific Hubbard terms describing the Coulomb interaction of two electrons of like orbitals and opposite spins and W_{*} and $W_{*\parallel}$ account for the interactions of electrons of unlike orbitals. We do not distinguish, as formally we would have to do, between direct and exchange terms in $W_{*\parallel}$ and W_{**} which are expected to have the same order of magnitude and which will be handled within a mean-field approximation whereas, for the prevailing $U_{\parallel}$ term, we will go beyond the Hartree-Fock approximation. The relative importance of the $U_{\parallel}$ term with respect to the other ones comes about from the fact that (i) $U_{\parallel}$ is larger than U_{*} because the $d_{\parallel}$ wave functions are expected to be more localized than the π_{*} ones which are more hybridized with p oxygen wave functions, and (ii) $U_{\parallel}$ is larger than $W_{*\parallel}$ which describes electrostatic interactions between nearly orthogonal wave functions; these arguments will be used to scale U_{*}, W_{**}, and $W_{*\parallel}$ with respect to $U_{\parallel}$, using the respective radii R_{*} and $R_{\parallel}$ of the d wave functions (see Appendix A).

Finally, H_{latt} describes the bare potential energy associated with the normal phonon mode which is the order parameter of the transition, but does not encompass the changes in the other phonon modes which accompany the change of the electronic spectrum[22]

$$H_{\text{latt}} = C\eta^{2} + D\eta^{4} \quad , \tag{3.4}$$

where C and D coefficients are, respectively, the harmonic and anharmonic contributions; symmetry properties preclude the occurrence of η^{3} terms.

B. Decoupling and approximations

It may first be necessary to recall the procedure commonly used in dealing with the Hubbard Hamiltonian in its simplest form:

$$H_{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + U \sum_{i} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad .$$

where t_{ii} takes the value ϵ_{0} and t_{ij} ($i \neq j$) depends only on $\vec{R}_{i} - \vec{R}_{j}$. Difficulties arise from the second two-particle term which may be expressed as a sum of squares of operators:

$$U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} = \tfrac{1}{4} U [(n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow})^{2} - (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})^{2}] \quad . \tag{3.5}$$

The partition function may then be transformed in a functional integral of partition functions for uninteracting electrons in fluctuating fields[7, 8, 10, 23, 24]:

$$Z = \int \prod_{i} D\mu_{i}(s) D\zeta_{i}(s) \operatorname{tr} T_{s} \left\{ \exp\left[- \int_{0}^{\beta} \Phi(s)\, ds \right] \right\} \quad . \tag{3.6}$$

with $\beta = 1/k_B T$ and

$$\Phi(s) = \sum_{i,j,\sigma} t_{i,j} a^{\dagger}_{i,\sigma}(s) a_{j,\sigma}(s) - \tfrac{1}{2} U \sum_i \mu_i(s)[n_{i\uparrow}(s) - n_{i\downarrow}(s)] + \tfrac{1}{2} U \sum_i \zeta_i(s)[n_{i\uparrow}(s) + n_{i\downarrow}(s)] + \tfrac{1}{4} U \sum_i [\mu_i^2(s) - \zeta_i^2(s)] \ ,$$

where T_s is the chronological operator, and $\mu_i(s)$ and $\zeta_i(s)$ being the magnetic moments and electric charge fields, respectively, fluctuating with the (fictitious) time s. On this ground, approximations may be made; the first one being to neglect time fluctuations; this static approximation transforms functional integrals into conventional ones. The second approximation is to neglect electric charge fluctuation

$$\zeta_i(s) = \langle n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} \rangle = \bar{n} \ .$$

The partition function is then approximated by

$$Z = \int \prod_i d\mu_i Z_0(\{\mu_i\}) \ , \tag{3.7a}$$

with

$$Z_0(\{\mu_i\}) = \mathrm{tr} \exp\left[-\beta\left(\sum_{ij\sigma} t_{ij} a^{\dagger}_{i\sigma} a_{j\sigma} - \tfrac{1}{2} U \sum_i \mu_i (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}) + \tfrac{1}{2} U \bar{n} \sum_i (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) + \tfrac{1}{4} U \sum_i (\mu_i^2 - \bar{n}^2)\right)\right] \ . \tag{3.7b}$$

One then uses the Landau (or steepest-descent) approximation, which consists in choosing the prevailing term in Eq. (3.7a)

$$Z \simeq [\max_{\{\mu_i\}} Z_0(\{\mu_i\})] g_{\{\mu_i\}} \ ,$$

where the degeneracy factor $g_{\{\mu_i\}}$ accounts for the volume of the μ_i space in which Z_0 takes its maximum value. Each of these μ_i distributions satisfy the equation

$$\frac{\partial Z_0}{\partial \mu_i} = 0 \ ,$$

a condition which turns out to be identical to $\mu_i = \langle n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow} \rangle$. An additional simplification is to simulate the unknown μ_i distribution by the one of an equivalent alloy, specified by a variational probability distribution $\mathcal{P}(\{\mu_i\})$ to be defined. Then,

$$Z \simeq [\max_{\{\mu_i\}} Z_0(\{\mu_i\})] g_{\{\mu_i\}} \simeq \max_{\mathcal{P}} [\langle Z_0(\{\mu_i\}) \rangle g_{\mathcal{P}}] \ . \tag{3.8}$$

where $\langle Z_0 \rangle$ is the alloy average of the electronic partition function Z_0 given by Eq. (3.7b) and where the degeneracy factor $g_{\mathcal{P}}$ is related to the alloy-configuration entropy. In the absence of the magnetic field and for $\bar{n} = 1$, the symmetry of the Hubbard problem (i.e., the electron-hole symmetry) suggests the probability distribution

$$P_{\mu}(\{\mu_i\}) = \prod_i [\tfrac{1}{2}\delta(\mu_i - \mu) + \tfrac{1}{2}\delta(\mu_i + \mu)] \ , \tag{3.9}$$

that is, the distribution

$$\tilde{\mathcal{P}}_{\mu}(\{\mu_i\}) = \mathcal{P}(\mu, \{\epsilon_i\}) \ ,$$

where $\mu_i = \epsilon_i \mu$ and where ϵ_i takes at random the value $+1$ or -1 on site i, $\mathcal{P}_{\mu}$ depends only on the variational parameter μ. In Eq. (3.8a), $g_{\mathcal{P}}$ no longer depends on μ which is chosen from

$$\frac{\partial \langle Z_0(\mu, \{\epsilon_i\}) \rangle}{\partial \mu} = 0 \ , \tag{3.10}$$

which is still identical to

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_i \epsilon_i \langle n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow} \rangle \tag{3.11}$$

as far as Z_0 is exactly calculated; μ appears as the alloy-average amplitude of the local magnetic moment. The free energy estimated from Eq. (3.8) is

$$F = -k_B T \ln \langle Z_0 \rangle - k_B T \ln g_{\mathcal{P}} \ , \tag{3.12}$$

$\tilde{\mathcal{P}}_{\mu}$ being specified by Eq. (3.9)

$$\ln g_{\mathcal{P}} = -N \ln 2 \ ;$$

that is F includes beside the electronic term a magnetic moment entropy as long as μ given by Eq. (3.11) is nonvanishing. Finally, we will estimate $\langle Z_0 \rangle$ using the coherent-potential approximation[25] which involves no correlation between different ϵ_i and within which the alloy-average electronic free energy equals that estimated from the alloy-average density of states.[26]

Note that more sophisticated approximations like the self-consistent sublattice approximation[10,27] would imply others $\mathcal{P}(\{\epsilon_j\})$ involving correlations between nearest neighbors as additional parameters.

When one returns to our Hamiltonian Eq. (3.3) and assumes that the d_{γ} electrons only need to be considered beyond the Hartree-Fock approximation,

the previous decoupling procedure leads to

$$H = H_{0\text{II}} + H_{0*} + H_{\text{latt}} + \sum_i [\tfrac{1}{2} U_{\text{II}} \bar{n}^{(\text{II})} n_i^{(\text{II})} - \tfrac{1}{2} U_{\text{II}} \epsilon_i \mu (n_{i\uparrow}^{(\text{II})} - n_{i\downarrow}^{(\text{II})}) + W_{*\text{II}} (\bar{n}^{(\text{II})} n_i^{(*)} + \bar{n}^{(*)} n_i^{(\text{II})})] + \sum_i (-\tfrac{1}{4} U_{\text{II}} \bar{n}^{(\text{II})2} + \tfrac{1}{4} U_{\text{II}} \mu^2 - \tfrac{1}{8} U_* n^{(*)2} - \tfrac{1}{4} W_{**} \bar{n}^{(*)2} - W_{*\text{II}} \bar{n}^{(*)} \bar{n}^{(\text{II})}) \quad , \tag{3.13a}$$

where

$$\bar{n}^{(\text{II})} = \langle n_{i\uparrow}^{(\text{II})} + n_{i\downarrow}^{(\text{II})} \rangle \quad ,$$
$$\bar{n}^{(*)} = \langle n_{i\uparrow}^{(*1)} + n_{i\downarrow}^{(*1)} \rangle + \langle n_{i\uparrow}^{(*2)} + n_{i\downarrow}^{(*2)} \rangle \quad . \tag{3.13b}$$

and where $H_{0\text{II}}$ and H_{0*} are defined by Eqs. (3.2a) and (3.2b). μ is a variational parameter associated with the local d_{II} moments only: i.e., we neglect the local π^* moments. Let us notice that, within this formalism, the condition

$$\bar{n}^{(\text{II})} + \bar{n}^{(*)} = 1$$

leads to the constraint

$$0 \leq \mu \leq \bar{n}^{(\text{II})} \quad . \tag{3.14}$$

The fifth term of Eq. (3.13a), which contains only the c numbers $\bar{n}^{(*)}$, $\bar{n}^{(\text{II})}$, and μ is a consequence of our decoupling procedure but expresses simply the necessity of not counting twice the interaction energies.

We will assume that, when the d_{II} and π^* bands overlap at the Fermi level, the probability distribution of the local μ_{II} moments is still given by Eq. (3.9). Note that in that case, minimization of the partition function of the whole system with respect to μ no longer implies Eq. (3.11).

At this stage, we find it convenient to introduce a fictitious configuration in which d_{II} and π^* bands do overlap in absence of both lattice distortion and magnetic moments, at $T = 0$; this configuration corresponds to the band-structure calculation for the metallic phase. Denoting then by N_0 the d_{II} electron concentration associated with the configuration, we may rewrite H as:

$$H = \tilde{H}_{0\text{II}}(\eta) + \tilde{H}_{0*}(\eta) + \sum_i \tfrac{1}{2} U_{\text{II}} \epsilon_i \mu (n_{i\uparrow}^{(\text{II})} - n_{i\downarrow}^{(\text{II})}) + \sum_i [(\tfrac{1}{2} U_{\text{II}} - W_{*\text{II}})(\bar{n}^{(\text{II})} - N_0) n_i^{(\text{II})} + (W_{*\text{II}} - \tfrac{1}{4} U_* - \tfrac{1}{2} W_{**})(\bar{n}^{(\text{II})} - N_0) n_i^{(*)}] + \Delta E_{\text{int}} + H_{\text{latt}} \tag{3.15a}$$

with

$$\Delta E_{\text{int}} = \sum_i [\tfrac{1}{4} U_{\text{II}} \mu^2 - (\tfrac{1}{4} U_{\text{II}} + \tfrac{1}{8} U_* - W_{*\text{II}})(\bar{n}^{(\text{II})2} - N_0^2) + (W_{*\text{II}} - \tfrac{1}{4} U_* - \tfrac{1}{2} W_{**})(\bar{n}^{(\text{II})} - N_0)] \quad . \tag{3.15b}$$

where $\tilde{H}_{0\text{II}}(\eta)$ and $\tilde{H}_{0*}(\eta)$ incorporate the Hartree-Fock energies corresponding to the N_0 configuration, energy shifts in the fourth and fifth terms being estimated with respect to this configuration. It is worth pointing out that the way we take into account the d_{II}-π^* interaction strictly follows the prescription given by Hubbard,[4(a)] who states that the unperturbed band energies of the electrons he considers incorporate the interaction with the electrons of all other bands. The fourth term shows explicitly that, owing to the electron-electron interaction, the positions of the d_{II} and π^* bands depend on their respective populations. Finaily, H depends on two parameters, namely, the amplitude of the static distortion η and the one of the local moment μ. The task is to estimate, at any temperature, the partition function Z or the free energy F associated to H, the equilibrium state of the system being defined by the values of η and μ which miminize F or Z.

C. CPA density of states

From H, we may extract

$$H_{\text{alloy}} = \tilde{H}_{0\text{II}}(\eta) + \sum_i \tfrac{1}{2} U_{\text{II}} \epsilon_i \mu (n_{i\uparrow}^{(\text{II})} - n_{i\downarrow}^{(\text{II})}) \quad ,$$

which corresponds to the propagation of independent spin $\uparrow$ or spin $\downarrow$ electrons in presence of a set of static and, in our approach, uncorrelated scattering potentials $\pm \frac{1}{2} U_{\text{II}} \mu$.

The average propagation in such a random field is generally described in terms of an effective medium which is defined by the condition that a single scatterer embedded in this effective medium should produce no further scattering on the average.[25] The propagation of an electron in the effective medium is described by the Green's function $G(z)$

$$G(z) = G_0(z - \Sigma(z)) \quad ,$$

where $G_0(z)$ is the Green's function of the unperturbed medium, i.e.,

$$G_0(z) = [z - \tilde{H}_{0\text{II}}(\eta)]^{-1} \quad ,$$

and where the self-energy $\Sigma(z)$ is defined by a self-consistency relation. With the probability distribution Eq. (3.9) this relation takes the simple form:

$$\Sigma(z) = [(\tfrac{1}{2} U_{\text{II}} \mu)^2 - \Sigma(z)^2] \mathcal{G}(z) \quad , \tag{3.16}$$

where

$$\mathcal{G}(z) = \langle i|G(z)|i\rangle = \frac{1}{N}\,\mathrm{tr}G(z) \ ,$$

$$\mathcal{G}(z) = \frac{1}{N}\sum_k \frac{1}{z-\epsilon_k-\Sigma(z)}$$

$$= \int \frac{\rho_0^{\parallel}(E)}{z-E-\Sigma(z)}\,dE \ , \qquad (3.17)$$

where ϵ_k are the Bloch state eigenenergies associated with $H_{0\parallel}(\eta)$ and $\rho_0^{\parallel}(E)$ is the correponding density of states per atom. Furthermore, the actual density of states per atom is given by

$$\rho_{\mathrm{CPA}}^{\parallel}(E) = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\mathcal{G}(E+i0) \ . \qquad (3.18a)$$

From the preceding equation, it is clear that the solution of the CPA equation does not involve the full band structure ϵ_k but only the unperturbed density of states $\rho_0^{\parallel}(E)$.

A well-known consequence of the CPA is the opening of a gap in the density of states when the scattering potential exceeds a critical value; the gap opening condition depends only on the product $U_{\parallel\mu}$ and on the unperturbed density of states $\rho_0^{\parallel}(E)$. As pointed out before, since $H_{0\parallel}$ depends on the amplitude η of the deformation, we only need to account for the part of this dependence which is due to the hopping integral $t_{ij}(\eta)$ via a suitable parametrization of $\rho_0^{\parallel}(E,\eta)$. Then, implementing the CPA calculation gives us

$$\rho_{\mathrm{CPA}}^{\parallel}(E) = \rho_{\mathrm{CPA}}^{\parallel}(E,\eta,\mu) \ , \qquad (3.18b)$$

D. Model density of states and Peierls dimerization

As regards the $d_{\parallel}$ band, we know that its shape depends primarily on coupling between adjacent vanadium along a chain, the eight interchain hopping terms t_0 being smaller than the intrachain one t or, in the distorted phase, the t_s and t_l associated with the short and long bounds, respectively. According to previously given arguments, we assume that the lattice distortion, acting alone, is not able to open a gap in the $d_{\parallel}$ density of states, however, it will distort it. A simple way to account for this effect is to introduce a model density of states under the form of an even fourth-degree polynomial in energy:

$$\rho_0^{\parallel}(E) = \frac{1}{\Delta^{(\parallel)3}\left(\frac{2}{5}-\frac{1}{3}b\right)} \times\left\{\frac{1}{\Delta^{(\parallel)2}}\left(\Delta^{(\parallel)4}-E^4\right)+b\left(E^2-\Delta^{(\parallel)2}\right)\right\} \ ,$$

$$\text{if } -\Delta^{(\parallel)} \le E \le \Delta^{(\parallel)}$$

$$= 0, \quad \text{otherwise} \ , \qquad (3.19)$$

which depends on two parameters, the half-bandwidth $\Delta^{(\parallel)}(\eta)$ and $b(\eta)$. As stated above, we assume that there is no density-of-states gap induced by the Peierls dimerization alone, so one has $0 \le b \le 1$ with $b(\eta=0)=0$ implying no distortion, and $b(\eta)=1$ the onset of a gap opening. We make contact with the hopping terms and their distortion dependence assuming

$$\text{(i) } t_0 \text{ independent of } \eta \ ,$$

$$\text{(ii) } t_s = t\exp(2\eta/R) \ , \qquad (3.20)$$

$$t_l = t\exp(-2\eta/R) \ ,$$

where R is a typical Slater radius for the $d_{\parallel}$ wave function, and using the following relations

$$\Delta^{(\parallel)}(\eta) = 8t_0 + t_l + t_s \ , \qquad (3.21a)$$

$$M_2(\eta) = t_s^2 + t_l^2 + 8t_0^2 \ , \qquad (3.21b)$$

deduced from a nearest-neighbor tight-binding approximation. M_2 is the second moment of the density of states

$$M_2 = \int E^2\rho_0^{(\parallel)}(E)\,dE \ . \qquad (3.22)$$

It is worth emphasizing that the knowledge of $\Delta^{(\parallel)}(\eta=0)$ and of $\rho_0^{\parallel}(\eta=0)$ is equivalent to the one of t_0 and t, the values of the former quantities imply a ratio $t/t_0 = 8.1$ of the intrachain to the interchain hopping term.

Introducing Eq. (3.20) in Eq. (3.21) and Eq. (3.19) in Eq. (3.22) gives $\Delta^{\parallel}(\eta)$ and $b(\eta)$. Note that the strength of the electron-phonon interaction is introduced via the η dependence of t_s and t_l, i.e., via the Slater radius R. An advantage of the model density of states Eq. (3.19) is that, for such a symmetric unperturbed shape the gap-opening condition may be shown, following Ref. 25(b), to depend only on the second moment M_2, namely,

$$U_{\parallel\mu} \ge 2(M_2)^{1/2} \ , \qquad (3.23)$$

so that our parametrization combines the electron-phonon and electron correlation coupling mechanisms in the most direct and simplest way.

For the π^* density of states $\rho_0^*(E)$ which is not dis-

torted, we will assume the same form as in Eq. (3.19) with $b=0$ and a half-bandwidth $\Delta^{(*)}$.

A second effect of the distortion is to shift the π^* band with respect to the $d_{\parallel}$ one, this effect is introduced via the η dependence of $\epsilon_{\parallel}$ and ϵ_* in Eq. (3.2), i.e., via the previously discussed deformation potential. However the η dependence of $H_{0\parallel}$ and H_{0*} includes, besides this explicit dependence, the implicit one which is associated with the change in band populations.

E. Exchange interactions

It has been made clear by several authors that, especially as regards the thermodynamics, the basic feature of the Hubbard problem[3,10] as well as of the problem of metal magnetism[24] is the formation of local magnetic moments. However the coupling between magnetic moments needs to be accounted for. The specificity of the VO_2 problem relies on (i) the quasi-one-dimensional character of the coupling between vanadium ions and (ii) the electron-phonon coupling which induces a quasidimerization of vanadium atoms (along a chain) which is also a quasidimerization of their spins.

The magnetic coupling may be estimated in terms of an effective coupling J_{ij} between spins, either perturbatively from the functional-integral formalism[23,28] or from a sophisticated alloy approximation involving intersite correlations.[10] Either of these methods would be very difficult to implement in a situation where hopping integrals t_{ij} are not equivalent and depend on the distortion parameter η. We will thus estimate this antiferromagnetic exchange interaction

$$H_{\text{exch}}=\sum_{i,j}J_{ij}\mu^2\epsilon_i\epsilon_j \tag{3.24}$$

from a two-atom Hubbard model.[3] In this model, the energy difference between the (singlet) ground state and the first (triplet) excited one is

$$\Delta E=(\tfrac{1}{4}U_{\parallel}^2+4t_{ij}^2)^{1/2}-\tfrac{1}{2}U_{\parallel}=2J_{ij}\ . \tag{3.25}$$

In the distorted phase, one has to distinguish between intradimer J_s and interdimer J_l

$$J_{s(l)}(\eta)=[\tfrac{1}{16}U_{\parallel}^2+t_{s(l)}^2(\eta)]^{1/2}-\tfrac{1}{4}U_{\parallel}\ .$$

In this model we have neglected the interchain exchange coupling, owing to the smallness of t_0.

The onsite Hartree-Fock interaction between $d_{\parallel}$ and π^* electrons could generate an effective exchange interaction between the two bands, which, however, has been discarded. Note that Eq. (3.25), which describes some Anderson superexchange, is, strictly speaking, only valid for a half filled band with $\mu\sim 1$, which, as will be shown, corresponds to the situation found in the insulating (M_1) phase of VO_2. In the metallic phase of VO_2, where we shall find a fractional occupation of the $d_{\parallel}$ band ($\bar{n}_{\parallel}\sim 0.8$) and small moments ($\mu\sim 0.3$), these terms, although giving a poor description of the exchange energy, do represent but a small correction.

Thermodynamics of the linear Ising chain may be performed exactly using the transfer-matrix method[29] (see Appendix B), leading to a spin contribution to the free energy

$$F_{\text{spin}}=-\tfrac{1}{2}k_BT\ln(4\cosh\beta J_s\mu^2\cosh\beta J_l\mu^2)\ . \tag{3.26}$$

In F_{spin}, one may separate an internal energy contribution from an entropy one; at the limit $J_{s(l)}\to 0$, the former contribution vanishes and the latter one tends towards the $-k_BT\ln 2$ term discussed in Eq. (3.2). In other words, accounting for the exchange interactions (i.e., for the correlations between moments) introduces corrective terms which are not present in the CPA calculations of the orbital free energy.

IV. THERMODYNAMICS OF THE MODEL

Having specified the model Hamiltonian, we are in a position to write down the free energy F as the sum of orbital, spin, and lattice contributions:

$$F=F_{\text{orb}}+F_{\text{spin}}+F_{\text{latt}} \tag{4.1}$$

and to define the equilibrium state at a given temperature T by the values of μ and η which minimize F, subjected to the constraint Eq. (3.14). In Eq. (4.1), $F_{\text{spin}}=F_{\text{spin}}(T,\eta,\mu)$ has been previously defined by Eq. (3.26) and F_{latt} is reduced to the potential energy Eq. (3.24). We get F_{orb} from

$$F_{\text{orb}}(T,\eta,\mu)=E_F-k_BT\int_{-\infty}^{+\infty}\rho_{\text{tot}}(E;\eta,\mu)\times\ln(1+e^{\beta(E_F-E)})\,dE+\Delta E_{\text{int}}(\eta,\mu,T)\ , \tag{4.2}$$

where ΔE_{int} has been defined in Eq. (3.15b), the total density of states $\rho_{\text{tot}}(E,\eta,\mu)$ is

$$\rho_{\text{tot}}(E;\eta,\mu)=\rho^{\parallel}(E;\eta,\mu)+\rho^*(E;\eta,\mu)\ , \tag{4.3}$$

and the Fermi energy E_F is specified by the condition

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\rho_{\text{tot}}(E;\eta,\mu)f(E,E_F;T)\,dE=1\ , \tag{4.4}$$

f being the Fermi function. The π^* density of states, normalized to four electrons is

$$\rho^*(E;\eta,\mu)=\rho_0^*(E-\Omega_*(\eta,\mu))\ ,$$

with

$$\rho_0^*(x)=\begin{cases}\dfrac{5}{2\Delta^{*5}}(\Delta^{*4}-x^4), & \text{for } |x|\leq\Delta^* \\ 0, & \text{otherwise}\end{cases},$$

where the center of the π^* band, $\Omega_*(\eta,\mu)$, depends explicitly on η via the deformation potential and implicitly on both η and μ through the Hartree-Fock terms. The $d_{\|}$ density of states, normalized to two electrons is

$$\rho^{\|}(E;\eta,\mu)=2\rho_{\|,\mathrm{CPA}}(E-\Omega_{\|}(\eta,\mu)) \ ,$$

and depends on η and μ via (i) the dependence of the center of the $d_{\|}$ band $\Omega_{\|}(\eta,\mu)$ and (ii) the dependence of $\rho_{\|,\mathrm{CPA}}$, given in Eq. (3.18) and which is obtained from the self-consistent calculation discussed in Sec. III C and III D. Let us emphasize that, for each couple (η,μ) of variational parameters, we have first to self-consistently solve the CPA equations (3.16) and (3.17) at each energy. A second step of self-consistently is, for a given couple (η,μ) and at given temperature T, to specify $\Omega_*(\eta,\mu)$ and $\Omega_{\|}(\eta,\mu)$ via the $d_{\|}$- and π^*-band occupations given by Eqs. (4.3) and (4.4):

$$\bar{n}^{(\|)}=\int_{-\infty}^{+\infty}\rho_{\|}(E;\eta,\mu)p(E,E_F;T)\,dE \ , \qquad (4.5)$$

from

$$\Omega_*(\eta,\mu)=\Omega_{*0}+\tfrac{1}{3}\Xi\eta^2 + (W_{*\|}-\tfrac{1}{4}U_*-\tfrac{1}{2}W_{**})(\bar{n}^{(\|)}-N_0) \ , \qquad (4.6)$$

and

$$\Omega_{\|}(\eta,\mu)=\Omega_{\|0}-\tfrac{2}{3}\Xi\eta^2 + (\tfrac{1}{2}U_{\|}-W_{*\|})(\bar{n}^{(\|)}-N_0) \ . \qquad (4.7)$$

In Eqs. (4.6) and (4.7), the relative position of the two band centers, $\Omega_{\|0}$ and Ω_{*0}, in the N_0 configuration will be defined below, the second terms include the deformation potential Ξ, and the third terms correspond to Hartree-Fock potentials. In order to specify the model completely, we need the parameters of the N_0 reference configuration. We first take for convenience $\Omega_{\|0}=0$, then, in keeping with the discussion of Sec. II, we take

$$\int_{-\infty}^{E_F}\rho_0^{\|}(E,\eta=0)\,dE=0.75 \ ,$$

$$\int_{-\infty}^{E_F}\rho_0^{*}(E-\Omega_{*0})\,dE=0.25 \ ,$$

and from Ref. 6, $E_F+\Delta_{\|}=0.44$ eV and $\Delta_{\|}(\eta=0)+\Delta_*+\Omega_{*0}=2$ eV. Solving these equations, we find $\Delta_{\|}(\eta=0)=0.55$, $\Delta_{*0}=0.89$, and $\Omega_{*0}=0.56$ eV. We then take $U_{\|}=1.10$ eV, close to the estimate $U_{\|}=1.22$ eV of the cluster calculation.[21] Note that the ratio $U_{\|}/2\Delta_{\|}(\eta=0)$ is larger than the one which is needed to open a correlation gap within a single-band, undistorted Hubbard system. The scaling of Hartree-Fock terms on $U_{\|}$ (see Appendix A) gives $U_*=0.55$, $W_{*\|}=0.61$, and $W_{**}=0.49$ eV. The radius R which in Eq. (3.20) defines the strength of the Peierls coupling is chosen so as to introduce, for the value of η which corresponds to the distorted phase, a significant deformation of the density of states but no gap opening ($b<1$), namely, $R=0.5$ Å. Finally, with the previous choice of electronic parameters, the constants C and D in Eq. (3.4) are determined from the knowledge of the transition temperature $T_c=340$ K and of the distortion at the transition $\eta_c=0.105$ Å; we get $C=17.3$ eV Å^{-2} and $D=260$ eV Å^{-4}.

The value of C is close to the one which would have been obtained by taking the eigenfrequency of the normal mode associated with the lattice distortion in the calculated lattice dispersion curve of rutile,[30] $\omega=5.10^{13}$ rad sec^{-1}, assuming the mass of this mode to be twice that of the vanadium atom. The value of D corresponds to a small anharmonicity, namely, $C\eta^2=D\eta^4$ for a value of η which corresponds to an 18% shortening of the vanadium-vanadium distance along a chain.

This calculation scheme has been implemented and the results are displayed in Fig. 2 which shows the variation of the free energy F as a function of the two variational parameters, calculated at the transition temperature T_c. This diagram evidences (i) the first-order nature of the transition, i.e., the fact that two free-energy minima separated by a line of maxima become equal and (ii) that the transition affects

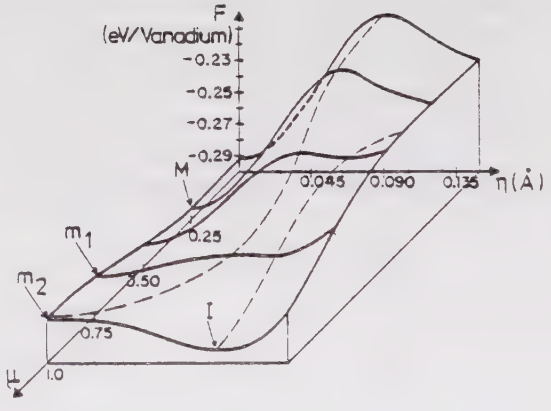


FIG. 2. Free energy per vanadium atom as a function of the distortion η and the local-moment amplitude μ, calculated at the transition temperature T_c. M and I correspond to the equistable metallic and insulating phases coexisting at the first-order transition. m_1 and m_2 are the coordinates of unstable states referred to in the text.

both the lattice distortion η and the average amplitude of the local moments μ which (discontinuously) change from $\eta = 0.105$ Å and $\mu = \bar{n}_{\parallel} = 0.99$ in the low-temperature phase to $\eta = 0$ and $\mu = 0.27$ (i.e., $\mu < \bar{n}_{\parallel} = 0.78$) in the high-temperature one. Moreover, as displayed in Fig. 3, at $T < T_c$ the distorted local minimum is always the absolute one and its η coordinate continuously varies with T, whereas μ is always equal to $\bar{n}_{\parallel} \sim 1$, at $T > T_c$, the undistorted minimum becomes the absolute one and μ continuously decreases with increasing T, as discussed in Sec. V below. This calculation suggests that the average moment amplitude μ vanishes at a temperature $T_{\mu} \sim 800$ K. The associated changes in the $d_{\parallel}$-band shape and in the $d_{\parallel}$- and π^*-band positions are displayed in Fig. 4 which shows the density of states of each equilibrium state at $T = T_c$: the low-temperature phase is an insulating one with a density-of-states gap between the lower Hubbard $d_{\parallel}$ band and the π^* one. The temperature dependence of this gap is displayed in Fig. 5. At first glance, this density of states gap $E_{G,\mathrm{DOS}}$ should be compared to the thermal gap deduced from transport experiments.[31] There is, however, some uncertainty about the relevant value of $E_{G,\mathrm{th}}$ whether one chooses (i) the activation energy of the conductivity σ at $T < T_c$, namely, $E_{G,\mathrm{th}} \sim 0.25$ eV, (ii) the value of $d \ln\sigma / d(1/k_B T)$ at $T = T_c$, $E_{G,\mathrm{th}} \sim 0.8$ eV, or (iii) the conductivity jump at the transition, $E_{G,\mathrm{th}} \sim 0.5$ eV. The best estimate seems to be the third one, owing

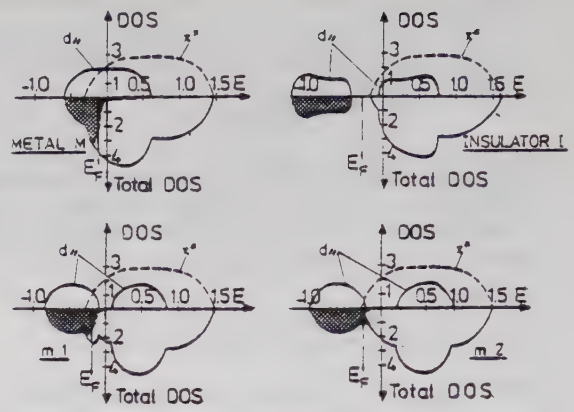


FIG. 4. Electronic density of states calculated at the transition temperature for the metal M and the insulator I phases, and for the intermediate states m_1 and m_2. Hatched areas correspond to occupied states.

to the fact that the mobilities in both phases have been experimentally shown to be comparable,[32] and this value is also in agreement with the (nonunambiguous) determination of the optical gap.[33] We thus find a gap $E_{G,\mathrm{DOS}} = 0.22$ eV at $T = T_c$, about twice smaller than the experimental value. It is unlikely that either a reasonable change of $U_{\parallel}$ or of the shape of the undistorted $\rho_0^{\parallel}$, may increase $E_{G,\mathrm{DOS}}$ by a factor of 2. This discrepancy may appear as a weakness of our model, even if one keeps in mind the experimental uncertainty on $E_{G,\mathrm{th}}$. However, our thermodynamic approach, relying on the single-site CPA, is better suited to give the ground-state energy, related to the first moments of the density of states, rather

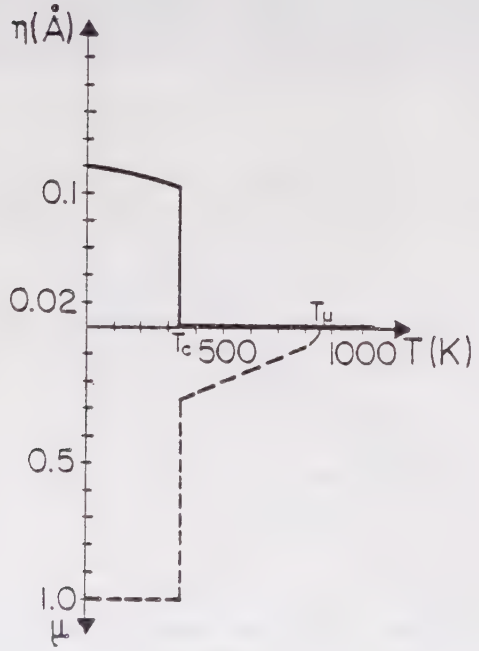


FIG. 3. Temperature variation of the amplitudes of the distortion η and of the local magnetic moment μ.

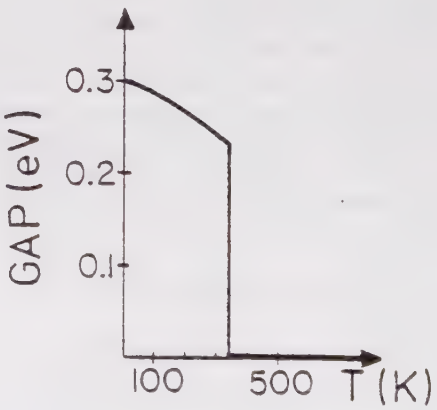


FIG. 5. Thermal variation of the gap in the electronic density of states.

than the density-of-states gap related to its fine structure; moreover it is well known that the conductivity activation energy may be larger than the density-of-states gap, in case of Anderson localization (see the discussion in Ref. 10).

The calculation also yields the latent heat which is $L = 564$ cal per VO_2 mole, compared to the experimental one 1024 cal per VO_2 mole.[34] This calculated value may be considered as the sum of an electronic contribution, $L_{el} = 0.437L$ and a spin-order one $L_{spin} = 0.536L$, the phonon contribution not being included in our calculation. It is worth pointing out that our calculated L amounts to 55% of the experimental value and corresponds to different (rough) estimates[35] or the electronic plus spin) contribution, the remaining part being the phonon one. In our view, the importance of the phonon term does not come about from the softening of a single mode but rather from a general weakening of force constants in the metallic phase, as suggested by a number of experiments.[36]

It is by now well established that the lattice dynamics are dominated by the structure of the dielectric constant,[37] i.e., by the screening of interionic Coulomb interactions. The dielectric constant change at the insulator to metal transition, which in particular affects the $q = 0$ screening, modifies the lattice dynamics. It points to a general softening of the lattice and thus to a lowering of the Debye temperature and to an increase of phonon energy. Our scheme is thus qualitatively in agreement with experiments although we are not able to account quantitatively for this effect.

For the sake of simplicity, we may separate our discussion of the phase transition process in two stages. In the first place, we see that, for a single-band system (e.g., for $d_{\parallel}$ alone), the electron-phonon interaction renormalizes the electron-electron one and vice versa. Although both interactions contribute to lower the internal energy, it appears that at a given $U_{\parallel}$, the critical value of μ which opens a Hubbard gap is an increasing function of η. The electronic energy gain for a given distortion η, $E(\mu, 0) - E(\mu, \eta)$, is a decreasing function of μ. For a single-band system, the combination of electron-phonon and electron-electron interactions would lead to two distinct second-order phase transitions, namely, a ferroelastic transition and a metal-insulator one. In the second place, the presence of a π^* band, coupled to the $d_{\parallel}$ one by both the deformation and the Hartree-Fock potentials, leads to a single first-order transition associated to both the opening of a finite gap and the onset of a finite distortion. One may get some insight on the transition mechanism by considering (Fig. 4) not only the density-of-states diagrams M and I which correspond to the two equilibrium states at T_c but also the diagrams m_1 and m_2 (see their coordinates in Fig. 2). The m_1 diagram shows that the opening of a Hubbard gap does not necessarily imply an insulating behavior and the m_2 diagram shows that, as soon as the π^* band is nearly empty, the system gains an additional energy by distorting itself, this distortion being stabilized by the lattice energy. This analysis clearly shows that, although η is the (Landau) order parameter of the transition, its thermal variation is but a consequence of a subtle coupling with electron correlations [i.e, with a mechanism which is not described by a (Landau) order parameter]. Thus the leading instability, the one which may lead to large amplitude fluctuations, is that of the average moment μ, occurring at T_μ (~ 800 K), whereas the onset of a distortion at T_c is not expected to induce large-amplitude fluctuations of η, i.e., to induce any soft mode associated to the R point of the Brillouin zone. Indeed the $F(\eta, \mu)$ diagram at T_c (Fig. 2) exhibits a very small curvature along the μ axis, but a significant one along the η axis. It is worth noticing that similar conclusions have been obtained for the so-called "triggered" phase transitions[38] from a formal discussion of a phenomenological Landau expansion; we show in Appendix C the correspondence between our microscopic model and the phenomenological one.

V. MAGNETIC PROPERTIES

As in other cases of correlation induced metal-insulator transitions (e.g., V_2O_3), the magnetic properties of the system and their variation at the transition are important features of the problem. In actual fact, the average amplitude of the local moments μ enters our model as a basic parameter. However its calculated variation cannot be compared directly to the experimental data but to what may be inferred from the variation of the magnetic susceptibility χ.

One may expect that the thermodynamic approach which has provided us with the ground-state energy of the system, would lend itself to estimate the response to an external field. Under application of a magnetic field h, the symmetry between the two equivalent alloys experienced by the spin-up and the spin-down electrons is broken, the statical distribution becoming

$$\mathcal{P}(\{\mu_i\}) = \prod_i [(\tfrac{1}{2} + \delta c)\delta(\mu_i - \mu - \delta\mu) + (\tfrac{1}{2} - \delta c)\delta(\mu_i + \mu - \delta\mu)] \quad . \tag{5.1}$$

Besides the Zeeman energy, the free-energy change results both from a concentration variation δc and from the difference $\delta\mu$ in moment amplitudes:

$$F = F_0 + \Delta F(T, \delta c, \delta\mu, h) \quad .$$

Minimizing F with respect to δc and $\delta\mu$ and keeping terms up to the second order in h, allows us to iden-

tify the magnetic susceptibility χ from

$$\Delta F^{(2)} = -\frac{1}{2}\chi h^2 \ .$$

This program may be implemented in the case of the simple Hubbard model, for $\bar{n} = 1$, using the perturbative method developed by Ducastelle and Gautier.[26] These calculations will be reported elsewhere; they show that (i) in the insulating limit, for $U/W >> 1$ and $\mu \simeq 1$, the susceptibility is only due to δc and tends towards a Curie-Weiss form

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{k_B(T + T_c)} \ ,$$

with

$$k_B T_c = \frac{W^2}{4U} \ , \tag{5.2}$$

i.e., the Anderson superexchange, and that (ii) at the metallic limit $\mu << 1$, χ mainly derives from $\delta\mu$ and exhibits an enhanced Pauli behavior

$$\chi = \frac{\mu_B^2 \rho(E_F)}{1 - \frac{1}{2}U\rho(E_F)} \ , \tag{5.3}$$

the density of states at the Fermi level $\rho(E_F)$ being estimated in the presence of the equilibrium value of μ. These results are important because they show that one passes continuously from the Curie-Weiss to the Pauli limit and, in particular, that at the metallic limit, the susceptibility is *not* merely the addition of a Pauli contribution due to the electrons considered as itinerant and of a Curie contribution due to the localized moments built up by the same electrons, as conjectured in Ref. 10.

This calculation program would be exceedingly difficult to implement for the VO_2 problem, owing to the presence of the electron-phonon coupling and to the multiband character of the electronic structure. However, the study of the insulating limit of the Hubbard model confirms the relevance, for the magnetic properties of the M_1 phase of VO_2, of the equivalent Ising chain introduced in Sec. III E; let us notice that the $J_{s(l)}$ of the Ising model derives from a superexchange scheme.

For the M_1 phase of VO_2, the spin contribution having been included in the total free energy F which is minimized with respect to η and μ, we know at any temperature the equilibrium value of these parameters and thus the actual values of J_s and J_l which enter the Ising-like interaction H_{exch} [Eq. (3.24)]. Following the same calculation technique, namely the transfer-matrix method[29] (see Appendix B), we are able to estimate (i) the nearest-neighbor spin-correlation functions

$$\langle \epsilon_i \epsilon_{i+1} \rangle_{l(s)} = -\tanh\frac{J_{l(s)}\mu^2}{k_B T} \ , \tag{5.4}$$

where the $J_{l(s)}$ have been given in Eq. (3.25), $l(s)$ standing for a long (short) bond along the vanadium chain in the distorted phase, and (ii) the spin susceptibility of the vanadium atom

$$\chi_{\text{atom}} = \frac{\mu_B \mu^2}{k_B T}\exp\left(\frac{J_s + J_l}{k_B T}\mu^2\right)\Big/\cosh\left(\frac{J_s + J_l}{k_B T}\mu^2\right) \ . \tag{5.5}$$

The temperature dependence of the correlation function is displayed in Fig. 6, which shows that the intradimer (short bond) spin correlation is as large as 0.993 close to the transition, i.e., that the spin dimerization actually corresponds to a molecule, thus accounting for the essentially vanishing spin susceptibility. The point we wish to emphasize is that, although the existence of the insulating phase derives from the onset of well-developed magnetic moments on the vanadium sites, this local moment formation, owing to the electron-phonon pairing of vanadium ions, does not result in a Curie-like susceptibility in this phase; whereas, in the M_2 phase, the undimerized chain of vanadium does exhibit the paramagnetic behavior of localized moments.[3]

In the R (metallic) phase of VO_2 where both $d_{\parallel}$ and π^* electrons contribute to the magnetic susceptibility one may estimate the $d_{\parallel}$ contribution as an enhanced Pauli susceptibility given by Eq. (5.3); such an estimate gives a divergent susceptibility. The origin of this negative result has to be attributed to three deficiencies in our description of the metallic phase, namely (i) a local moment amplitude, $\mu \sim 0.3$ at T_c, which does not correspond to experiment,[39] (ii) a small curvature of the free energy versus μ curve in the whole temperature range $T > T_c$, which indi-

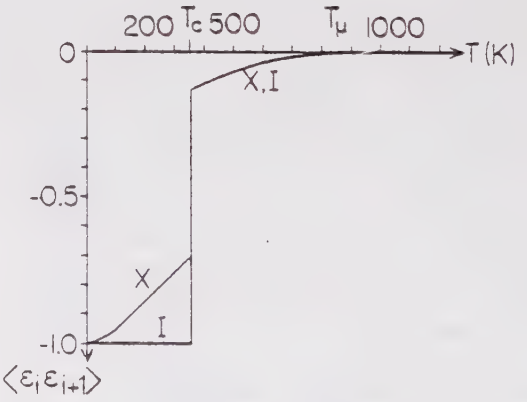


FIG. 6. Thermal variation of the nearest-neighbor spin correlation function $\langle \epsilon_i \epsilon_{i+1} \rangle$ along intradimer (I) and extradimer (X) bounds.

cates large fluctuations of the moment amplitude around the equilibrium value, and (iii) a transition at $T_\mu \sim 800$ K between a correlated metal and a normal one which is likely to be an artifact of the model. This points to the necessity to reconsider the approximations we used to deal with the functional integral, in order to estimate the linear response of the metallic phase which, being calculated perturbatively from the ground state, demands a more accurate specification of the latter. First, within the steepest-descent method, one would approximate the degeneracy factor $g(\{\mu_i\})$ in Eq. (3.8) by a g_P defined from a class of variational probability distributions different from Eq. (3.9), for instance

$$P_\sigma(\{\mu_i\}) = \prod_i \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\frac{\mu_i^2}{\sigma^2}\right] ,$$

the width σ of the distribution being variational and the CPA average $\langle Z_0(\{\mu_i\})\rangle$ being accordingly modified. Second, one would go beyond the steepest-descent approximation by accounting up to the first order for the fluctuations of the variational parameters in the free energy and in the associated susceptibility calculations, that is the Brueckner approximation.[40] Finally, one would have to relax the static approximation which is certainly valid in the limit $\mu \sim 1$ but breaks down for vanishing μ when the lifetime of the local moments becomes close to the time an electron spends on a given site; let us point out that scattering by time-dependent spin fluctuations modifies the density of states as scattering by static moment does. In Ref. 13(b), we have begun to improve the magnetic susceptibility calculation along this line, and we found a $\chi_\parallel$ susceptibility enhanced by a factor of 8 which compares with the factor of 6 needed to fit the experimental data at T_c (with our choice of band parameters). However a comprehensive discussion of these three improvements for the metallic phase of VO_2 would lead us far beyond the scope of the present paper. We postpone the study of the ground state and of the magnetic susceptibility of the metallic phase of the one-band Hubbard model to a future publication.

VI. CONCLUSION

To summarize, we have unified a number of theoretical schemes and partial treatments which had been put forward in the literature, in order to build up a model of the VO_2 transition model which incorporates all the mechanisms previously thought relevant and which quantitatively describes the transition. Our treatment, we believe, puts an end to a long-standing controversy by carrying the theoretical arguments parallel to the experimental ones,[12] which establish that electron-electron correlations are the driving mechanism of the VO_2 transition, the onset of a lattice distortion being but a consequence of this primary mechanism.

Our treatment clarifies some points which deserve comment. First, electron-electron interactions and electron-lattice interactions are not merely additive but combine themselves in a subtle way as seen from the fact that, given the value of μ, the correlation gap in the $d_\parallel$ band is smaller in presence of a Peierls distortion than that it would be in an undistorted system. Secondly, the multiband structure does not merely introduce a marginal intricacy in the problem, because the presence of both $d_\parallel$ and π^* electrons, mutually interacting through electrostatic interactions and coupled via the deformation potential, make the transition a first-order one with a rather high transition temperature, while a pure $d_\parallel$ electron correlation mechanism would have led to a second-order transition, at a lower temperature. We stress that our model does not rely on a too-peculiar feature of the electronic structure and/or of the phonon spectrum; it makes use but of a minimal number of parameters, each of them taking accepted values discussed in the literature and the qualitative features of our results are preserved even for significant changes in these parameter values.

Improvements may be introduced to the model. They are not expected to qualitatively alter our scheme of the transition, and the gain in the accuracy of the description has to be put in balance with the weight of additional computational complexity. A first improvement would be to account for the short-range order (i.e., antiferromagnetic order) along the line of the Economou *et al.*[10] discussion, the major advantage of this procedure being to automatically incorporate antiferromagnetic order without resorting to any equivalent exchange interaction. In the second place, one may introduce a better description of the metallic ground state and incorporate in the free energy the effect of amplitude fluctuations of both the local moment and the crystallographic distortion, as outlined in Sec. V. Beyond the specific problem of the VO_2 system, namely, the identification of the proper mechanism of the phase transition, we have demonstrated that the ESW-Cyrot formalism may actually by implemented in a complex situation, giving a quantitative description which is in fair agreement with experiment. Finally, our analysis makes a large use of the specific phrasing of phase transitions (e.g., order parameters). This in particular has enabled us to disentangle the electron-electron and electron-lattice aspects of the transition. However, the use of this phrasing emphasizes that, should the electronic-structure change introduced by the Hubbard mechanism be an electronic phase transi-

tion, the proper order parameter and the associated symmetry breaking are still to be identified. Such an order-parameter specification, in terms of an irreducible representation of a given symmetry group (a criterion which is not fulfilled by a *bona fide* order parameter like the mean amplitude of the local moment or the value of the density-of-states gap), would provide us with both a better understanding of the physics of the phenomenon and a more reliable thermodynamical treatment.

APPENDIX A: SCALING OF THE ELECTRON-ELECTRON INTERACTION CONSTANTS

In Sec. III A we defined the electron-electron interaction Hamiltonian H_{e-e} which depends on four constants: $U_{\|}$, interaction energy between two electrons $d_{\|}$ on the same site; U_*, interaction energy between two electrons π^* of the same orbital, on the same site; W_{**}, interaction energy between two electrons π^* of different orbitals on the same site; and and $W_{*\|}$, interaction energy between one electron $d_{\|}$ and one electron π^* on the same site.

These coefficients are two-electron matrix elements of the general form:

$$W_{\alpha\beta} = \int \phi_\alpha(\vec{r}_1)\phi^*_\alpha(\vec{r}_2)\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} \times \phi_\beta(\vec{r}_2)\phi^*_\beta(r_2)\,d^3r_1\,d^3r_2 \ ,$$

where ϕ_α and ϕ_β are Wannier wave functions centered on the same site. In a well-chosen reference frame, the $d_{\|}$-wave function behaves like a d_{xy} orbital with radius $R_{\|}$, the π^{*1}, π^{*2} wave functions being d_{xz} and d_{yz} orbitals with radius R_* greater than $R_{\|}$.

For the sake of simplicity we shall choose d orbitals with Gaussian radial wave functions, for instance:

$$|xy\rangle = \frac{(2\alpha_1)^{7/4}}{\pi^{3/4}} xy \exp[-\alpha_1(x^2+y^2+z^2)] \ ,$$

with

$$\alpha_1 = \frac{1}{R_{\|}^2} \ .$$

One is thus reduced to computing

$$U_\alpha \sim \int \frac{x^2y^2X^2Y^2\exp[-\alpha(x^2+y^2+z^2+X^2+Y^2+Z^2)]}{[(x-X)^2+(y-Y^2)+(z-Z)^2]^{1/2}}\,dx\,dy\,dz\,dX\,dY\,dZ \ ,$$

and

$$W_{\alpha_1\alpha_2} \sim \int \frac{x^2y^2X^2Z^2\exp[-\alpha_1(x^2+y^2+z^2)-\alpha_2(X^2+Y^2+Z^2)]}{[(x-X)^2+(y-Y)^2+(z-Z)^2]^{1/2}}\,dx\,dy\,dz\,dX\,dY\,dZ \ .$$

Using the substitution[41]

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{\pi^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-r_{ij}^2t^2}\,dt \ ,$$

one obtains after a simple but tedious calculation:

$$U_\alpha = \frac{2^3}{\pi^{1/2}}\alpha^{1/2}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{(4+4\sigma^2+3\sigma^4)^2}{(4+4\sigma^2)^{11/2}}\,d\sigma \ ,$$

and

$$W_{\alpha_1\alpha_2} = \frac{2^3}{\pi^{1/2}}\alpha_1^{1/2}\rho^{7/2}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{[4\rho+2(1+\rho)\sigma^2+\sigma^4][4\rho+2(1+\rho)\sigma^2+3\sigma^4]}{[4\rho+2(1+\rho)\sigma^2]^{11/2}}\,d\sigma \ ,$$

with $\rho = \alpha_2/\alpha_1$. Computation of the ratio of these two integrals, $W_{\alpha_1\alpha_2}/U_{\alpha_1}$, shows that, for $R_2/R_1 > 2$ one gets approximatively

$$\frac{W_{21}}{U_1} = 1.06\frac{R_1}{R_2} \ ,$$

$$\frac{W_{11}}{U_1} = 0.897, \quad \text{and} \quad \frac{U_2}{U_1} = \frac{R_1}{R_2} \ .$$

Thus one obtains the scaling relations:

$$U_* = \frac{R_{\|}}{R_*}U_{\|}, \quad W_{*\|} = 1.106\,U_{\|}\frac{R_{\|}}{R_*} \ ,$$

and

$$W_{**} = 0.897\,U_* = 0.897\,U_{\|}\frac{R_{\|}}{R_*} \ .$$

For our model we choose $R_* = 2R_{\parallel}$ (the Wannier π^* orbitals have a greater extension than the $d_{\parallel}$ ones, as they are hybridized with the p orbitals of the oxygen atoms), and choosing $U_{\parallel} = 0.110$ eV, we obtain $U_* = 0.55$, $W_{*\parallel} = 0.61$, and $W_{**} = 0.49$ eV.

APPENDIX B: TRANSFER-MATRIX METHOD

In our microscopic model, we simulate the exchange free energy using an equivalent Ising-like chain with two alternate exchange interactions. Although the transfer-matrix method used in our calculations to compute exact thermodynamic quantities is well known,[29] we find it useful to recall it.

Let us consider the following Ising-like chain Hamiltonian:

$$H(\{\mu_l\}) = \sum_n (J_s \mu_{2n-1}\mu_{2n} + J_l \mu_{2n}\mu_{2n+1}) - \sum_n \mu_B h \mu_n \ ,$$

where (i) J_s and J_l are nearest-neighbor exchange interactions associated with short and long bonds, (ii) the local momentum μ_l can take values $+\mu$ ($\uparrow$ configuration) or $-\mu$ ($\downarrow$ configuration), and (iii) μ_B and h are the Bohr magneton and the applied magnetic field, respectively.

We suppose that the chain, being in fact a ring, contains $2N$ sites, the $2N$th one being a neighbor of the first one through a long bond. The partition fucntion Z is written $Z = \sum_{\{\mu_l\}} e^{-\beta H(\mu_l)}$, where $\sum_{\{\mu_l\}}$ stands for the sum running over all the different momentum configurations. $H\{\mu_l\}$ can be decomposed into

$$H\{\mu_l\} = \sum_{n=1}^{2N} H_n(\mu_n, \mu_{n+1}) \ ,$$

with

$$H_n(\mu_n, \mu_{n+1}) = J_n \mu_n \mu_{n+1} - \mu_B h \mu_n \ ,$$

where J_n stands for J_l or J_s whether n is even or odd. Thus

$$\exp(-\beta H\{\mu_l\}) = \prod_{n=1}^{2N} \exp[-\beta H_n(\mu_n, \mu_{n+1})] \ .$$

Let us define the so-called transfer matrices T_n:

$$T_n = \begin{vmatrix} z_n(+\mu, +\mu) & z_n(+\mu, -\mu) \\ z_n(-\mu, +\mu) & z_n(-\mu, -\mu) \end{vmatrix} \ ,$$

with

$$z(\mu_n, \mu_{n+1}) = \exp[-\beta H_n(\mu_n, \mu_{n+1})] = \langle \mu_n | T_n | \mu_{n+1} \rangle \ .$$

We are obviously dealing with only two different transfer matrices $T_l = T_{2n}$ and $T_s = T_{2n+1}$.

The partition function is written

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{\mu_l\}} = z_1(\mu_1, \mu_2) z_2(\mu_1, \mu_3) \cdots z_{2N}(\mu_{2N}, \mu_1) \\ &= \sum_{\{\mu_l\}} \langle \mu_1 | T_1 | \mu_2 \rangle \langle \mu_2 | T_2 | \mu_3 \rangle \cdots \langle \mu_{2N} | T_{2N} | \mu_1 \rangle \\ &= \sum_{\mu_1} \langle \mu_1 | T_1 T_2 \cdots T_{2N} | \mu_1 \rangle = \mathrm{tr}\left(\prod_{n=1}^{2N} T_n \right) \\ &= \mathrm{tr}[(T_s T_l)^N] = \Theta_+^N + \Theta_-^N \ , \end{aligned}$$

where Θ_+ and Θ_- are the eigenvalues of $T = T_s T_l$, Θ_+ being chosen as having the larger modulus. The total free energy is

$$\begin{aligned} F &= k_B T \ln Z = -k_B T \ln(\Theta_+^N + \Theta_-^N) \\ &= -k_B T \{ \ln \Theta_+^N + \ln[1 + (\Theta_-/\Theta_+)^N] \} \ , \end{aligned}$$

and at the thermodynamic limit, the free energy per site Φ becomes

$$\Phi = \lim_{N \to \infty} F/2N = -\tfrac{1}{2} k_B T \ln \Theta_+ \ . \tag{B1}$$

The mean magnetization M is

$$M = -\frac{d\Phi}{dh} = k_B T \frac{d\Theta_+}{dh} \Big/ \Theta_+ \tag{B2}$$

and the associated magnetic susceptibility χ becomes

$$\chi = \left. \frac{dM}{dh} \right|_{h=0} = \tfrac{1}{2} k_B T \frac{d}{dh} \left(\frac{d\Theta_+}{dh} \Big/ \Theta_+ \right)_{h=0} \ . \tag{B3}$$

Explicit evaluations of Eqs. (B1) and (B3) give formulas (3.26) and (5.5).

The spin-spin correlation function can be computed using a similar method. For instance, in the $2N$ ring:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_1 \epsilon_2 \rangle_N &= \frac{\langle \mu_1 \mu_2 \rangle_N}{\mu^2} = \frac{1}{Z} \sum_{\{\mu_l\}} \frac{\mu_1 \mu_2}{\mu^2} e^{-\beta H(\mu_l)} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{\{\mu_l\}} \frac{\mu_1}{\mu} \langle \mu_1 | T_1 | \mu_2 \rangle \frac{\mu_2}{\mu} \langle \mu_2 | T_2 | \mu_3 \rangle \\ &\qquad \times \langle \mu_3 | T_3 | \mu_4 \rangle \cdots \langle \mu_{2N} | T_{2N} | \mu_1 \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \mathrm{tr}(M T_1 M T_2 T_3 \cdots T_{2N}) \ , \end{aligned}$$

with

$$M = \begin{vmatrix} +1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \ .$$

Let us define the matrices $K_s = M T_s M T_l$ and

$K_l = MT_lMT_s$; we obtain

$$\langle \epsilon_1 \epsilon_2 \rangle_{l,s,N} = \frac{1}{Z} \mathrm{tr}(K_{l,s} T^{N-1}) \ .$$

If $|+\rangle$ and $|-\rangle$ are the eigenvectors of T (i.e., $T = |+\rangle\Theta_+\langle +| + |-\rangle\Theta_-\langle -|$), we obtain

$$\langle \epsilon_1 \epsilon_2 \rangle_{l,s,N} = \frac{\langle +|K_{l,s}|+\rangle \Theta_+^{N-1} + \langle -|K_{l,s}|-\rangle \Theta_-^{N-1}}{\Theta_+^N + \Theta_-^N} \ ,$$

which leads, in the thermodynamic limit to

$$\langle \epsilon_1 \epsilon_2 \rangle_{l,s,N} = \langle +|K_{l,s}|+\rangle / \Theta_+ \ , \tag{B4}$$

whose explicit evaluation gives formula (5.4).

This method, which emphasizes the importance of the anisotropy of the coupling along the chain ($J_l \neq J_s$), allows us to properly account for the influence of electron-lattice (Peierls interaction) on the spin dimerization; another approach to this problem is given in Person *et al.*[42]

APPENDIX C: LANDAU EXPANSION OF THE FREE ENERGY

The total free energy obtained from the thermodynamics of our microscopic model can be expanded in powers of the two variational parameters η and μ. As can be seen from the shape of the free-energy surface (see Fig. 2), the simplest expansion is

$$F = \tfrac{1}{2}a(T - T_\mu)\mu^2 + \tfrac{1}{4}b\mu^4 + \tfrac{1}{2}\alpha\eta^2 - \tfrac{1}{4}\beta\eta^4 + \tfrac{1}{6}\gamma\eta^6 - \tfrac{1}{2}g\eta^2\mu^2 \ , \tag{C1}$$

where the coefficients a, b, α, β, γ, and g are positive and temperature independent, and where T_μ is the temperature at which local moments appear ($T_\mu \sim 800$ K).

The form of free-energy expansion has been carefully studied by Holakowski[38] who has showed that, provided $4(\frac{1}{3}\alpha\gamma)^{1/2} > \beta + g^2/b$, two phase transitions occur.

The high-temperature one at $T = T_\mu$ is second order and corresponds to the building up of the local-moment amplitude μ in an undistorted phase ($\eta = 0$). The other one, occurring at the lower temperature,

$$T_c = T_\mu - \frac{3}{16}\frac{b}{ag\gamma}\left\{[4(\tfrac{1}{3}\alpha\gamma)^{1/2}]^2 - \left[\beta + \frac{g^2}{b}\right]^2\right\} \ ,$$

is a first-order one and describes the onset of a finite distortion η together with a jump of μ. The thermal variation of η and μ are thus similar to those found from our microscopic model (see Fig. 3). As can be seen in Eq. (C1) the leading instability is associated to μ, the fluctuations of which are diverging at T_μ. On the contrary, the frequency of the lattice mode associated to η is constant for $T > T_\mu$, slightly decreasing as the temperature decreases from T_μ to T_c, due to the growing of μ, but does not vanish at T_c: the structural phase transition at T_c is not due to a lattice instability but is triggered by the electronic instability taking place at T_μ.

---

*Associated with Centre National de Recherche Scientifique.

[1]D. Alder and H. Brooks, Phys. Rev. 155, 826 (1967).

[2]J. Goodenough, Solid State Chem. 3, 490 (1971).

[3]J. P. Pouget, H. Launois, T. M. Rice, P. Dernier, A. Gossard, G. Villeneuve, and P. Hagenmuller, Phys. Rev. B 10, 1801 (1974).

[4](a) J. Hubbard, Proc. R. Soc. London Ser. A 276, 283 (1963); (b) 281, 401 (1964).

[5]A. Zylbersztejn and N. F. Mott, Phys. Rev. B 11, 4383 (1975).

[6]M. Gupta, A. J. Freeman, and D. E. Ellis, Phys. Rev. B 16, 3338 (1977).

[7]W. E. Evenson, J. R. Schrieffer, and S. Q. Wang, J. Appl. Phys. 41, 1199 (1970).

[8]M. Cyrot, J. Phys. (Paris) 33, 125 (1972).

[9]M. Cyrot and P. Lacour-Gayet, Solid State Commun. 11, 1767 (1972).

[10]E. N. Economou, C. T. White, and R. R. de Marco, Phys. Rev. B 18, 3946 (1978); C. T. White and E. N. Economou, Phys. Rev. B 18, 3959 (1978)

[11]J. R. Brews, Phys. Rev. B 6, 2557 (1970).

[12]J. P. Pouget and H. Launois, J. Phys. (Paris) 37, C4-49 (1976).

[13](a) D. Paquet and P. Leroux-Hugon, J. Magn. Magn. Mater. 15–18, 999 (1980); (b) P. Leroux-Hugon and D. Paquet, J. Phys. (Paris) 41, C5-67 (1980); (c) D. Paquet and P. Leroux-Hugon, Ferroelectrics 26, 681 (1980).

[14]G. Villeneuve, M. Drillon, and P. Hagenmuller, Mater. Res. Bull. 8, 1111 (1973).

[15]M. Marezio, D. B. McWhan, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, Phys. Rev. B 5, 2541 (1972).

[16]J. P. Pouget, H. Launois, J. P. D'Haenens, P. Merenda, and T. M. Rice, Phys. Rev. Lett. 35, 873 (1975).

[17]C. Sommers, R. DeGroot, D. Kaplan, A. Zylbersztejn, J. Phys. (Paris) 36, L-157 (1975).

[18]E. Carruthers, L. Kleinman, and H. I. Zhang, Phys. Rev. B 7, 3753 (1973).

[19]J. P. Pouget (private communication).

[20]D. B. McWhan, M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, Phys. Rev. B 10, 490 (1974).

[21]C. Sommers and S. Doniach, Solid State Commun. 28, 133 (1978).
[22]S. K. Sinha and B. N. Harmon, Phys. Rev. Lett. 35, 1515 (1975).
[23]P. Lacour-Gayet, Ph.D. thesis (Orsay, 1974) (unpublished).
[24]J. Hubbard, Phys. Rev. B 19, 2626 (1979).
[25](a) P. Soven, Phys. Rev. 156, 809 (1967); (b) B. Velicky, S. Kirkpatrick, and H. Ehrenreich, Phys. Rev. 175, 747 (1968).
[26]F. Ducastelle and F. Gautier, J. Phys. F 6, 2039 (1976).
[27]C. T. White and E. N. Economou, Phys. Rev. B 15, 3742 (1977).
[28]P. Lacour-Gayet and M. Cyrot, J. Phys. C 7, 400 (1974).
[29]C. J. Thomson, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and M. S. Green (Academic, London, 1972), Vol. 1.
[30]J. G. Traylor, H. G. Smith, R. M. Nicklow, and M. K. Wilkinson, Phys. Rev. B 3, 3457 (1971).
[31]C. N. Verglund and H. J. Guggenheim, Phys. Rev. 185, 1022 (1969).
[32]W. Rosevear and W. Paul, Phys. Rev. B 7, 2109 (1973).
[33]P. Merenda, D. Kaplan, and C. Sommers, J. Phys. (Paris) 37, C4-59 (1976).
[34]O. A. Cook, J. Am. Chem. Soc. 69, 331 (1947).
[35]F. Pintchovski, W. S. Glaunsinger, and A. Navrotsky, J. Phys. Chem. Solids 39, 941 (1978).
[36]See discussions in Refs. 5, 6, and 12.
[37]R. Pick, M. H. Cohen, and R. M. Martin, Phys. Rev. B 1, 910 (1970).
[38]J. Holakowski, Phys. Status Solidi 56, 615 (1973).
[39]P. J. Brown and D. R. A. Zielbeck, J. Phys. C 11, 2791 (1978).
[40]J. Hubbard, Phys. Rev. Lett. 3, 77 (1959).
[41]J. C. Browne and R. D. Poshusta, J. Chem. Phys. 36, 1933 (1962).
[42]K. A. Person, A. Holz, and K. H. Bennemann, Phys. Rev. B 13, 433 (1976).

III

THERMODYNAMIQUE ET SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DU MODELE DE HUBBARD DANS L'APPROXIMATION DU CHAMP MOYEN

THERMODYNAMIQUE ET SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DU MODELE DE HUBBARD DANS L'APPROXIMATION DU CHAMP MOYEN

Nous venons de rencontrer, dans l'étude théorique de la transition de phase métal-isolant du dioxyde de Vanadium exposée dans le chapitre précédent, un certain nombre de difficultés : le modèle prédisait une transition de disparition des moments magnétiques localisés vers 900°K, et une valeur de l'amplitude de ces mêmes moments de l'ordre de 0,3 magnétons de Bohr, à la transition métal isolant, dans la phase métallique. Or il semble bien établi expérimentalement que la phase métallique de VO_2 ne contient aucun moment localisé, la susceptibilité magnétique étant cependant renforcée. Devant ces contradictions entre expérience et théorie, il nous paraît important d'étudier le diagramme de phase du modèle de Hubbard simple (sans introduire les complications liées au chevauchement de deux bandes au niveau de Fermi et au couplage électro-phonon qui sont importantes dans l'étude de VO_2), dans le cas d'une bande demi remplie et d'en déduire, sur la même base, le comportement thermique de la susceptibilité magnétique, de manière à lever si possible ces contradictions.

Dans ce chapitre, nous développons l'approximation du champ moyen, qui a déjà été étudiée, en partie, par Cyrot [1]. L'analyse thermodynamique de l'état d'équilibre est développée dans la partie I, où nous retrouvons l'existence des deux transitions de phase : formation de moments localisés, et transition métal isolant lorsque la température, ou la force de l'interaction U varient. L'étude détaillée de ces transitions montre alors que la première est du second ordre, alors que la seconde apparaît du troisième ordre. Nous effectuons, dans la deuxième partie, un calcul thermodynamique de la susceptibilité magnétique, dans le même formalisme que celui utilisé pour définir l'état d'équilibre. Nous obtenons le résultat important que, à basse température, la susceptibilité passe continuement (c'est-à-dire sans anomalie de Stoner) d'un comportement de type Pauli renforcé pour U petit, à un comportement de type Curie-Weiss (superéchange d'Anderson) pour U grand, sans aucune divergence aux transitions de phases. Enfin, dans la partie III nous étudions, pour U fixé, le comportement thermique de la susceptibilité. Nous montrons que l'approximation du champ moyen prédit

une variation continue de la susceptibilité aux transitions de phases, avec cependant un point singulier à la transition de disparition de moment. Ce dernier fait, qui n'a jamais été mis en évidence expérimentalement, jette un doute sur la validité de l'approximation du champ moyen, et suggère d'élaborer une théorie tenant compte des fluctuations (voir chapitre IV).

Bien que les résultats obtenus soient qualitativement indépendants de la forme de la densité d'états électronique en absence d'interaction, nous avons mené tous les calculs pour une densité d'états non perturbée de forme semi-elliptique, ce qui présente l'énorme avantage d'obtenir des résultats sous forme analytique.

I - DIAGRAMME DE PHASE DU MODELE DE HUBBARD, DANS L'APPROXIMATION DU CHAMP MOYEN

1) Présentation de l'approximation du champ moyen

Il nous paraît important de rappeler tout d'abord la suite d'approximations qui mène à la théorie de type champ moyen du modèle de Hubbard. Nous montrons, dans l'annexe I, que la fonction de partition Z peut s'écrire, de façon exacte, comme une intégrale fonctionnelle sur les champs d'échange $\mu_i(s)$ et de Coulomb $\nu_i(s)$.

$$Z = \int \prod_i \mathcal{D}\mu_i(s)\,\mathcal{D}\nu_i(s)\; e^{-\int_0^\beta \sum_i \frac{U}{4}\left[\mu_i^2(s)+\nu_i^2(s)\right] ds}\; \zeta\left(\{\mu_i(s),\nu_i(s)\}\right)$$

avec

$$\zeta\left(\{\mu_i(s),\nu_i(s)\}\right) = \mathrm{tr}\, T_s \exp\left[-\int_0^\beta H\left(\{\mu_i(s),\nu_i(s)\},h\right) ds\right]$$

et

$$H\left(\{\mu_i(s),\nu_i(s)\},h\right) = \sum_{ij\sigma} c_{i\sigma}^+ t_{ij} c_{j\sigma} - \sum_{i,\sigma}' \left\{\frac{U}{2}\left[\sigma\mu_i(s) - i\nu_i(s)\right] + h\sigma\right\} c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}$$

où T_r et T_s représentent l'opérateurs de trace, et l'opérateur chronologique, i et σ les indices de site et de spin, t_{ij} l'intégrale de recouvrement entre orbitales de Wannier, et h le champ magnétique (en incluant le magnéton de Bohr et le facteur de Landé). Le terme de potentiel chimique, indispensable en formalisme grand canonique, a été inclu dans les intégrales de transfert diagonales t_{ii}.

L'approximation "statique" consiste à négliger la "dynamique" dans le temps imaginaire ($0 < s < \beta$) des champs d'échange et de Coulomb, ce qui revient à considérer ces champs comme classiques (et non quantiques). L'intégrale fonctionnelle devient

$$Z_{\text{statique}} = \int \prod_i d\mu_i\, d\nu_i\; e^{-\beta \frac{U}{4}\left[\mu_i^2+\nu_i^2\right]}\; \zeta\left(\{\mu_i,\nu_i\}\right) \qquad (1)$$

L'approximation du champ moyen est alors menée de manière canonique, en estimant Z_S par la méthode du col. Le point stationnaire de l'intégrand apparaissant dans (1) est obtenu pour les valeurs des champs μ_i et ν_i qui vérifient

$$-\beta\frac{U}{2}\mu_i\,\zeta\left(\{\mu_j,\nu_j\}\right) + \frac{\partial \zeta\left(\{\mu_j,\nu_j\}\right)}{\partial \mu_i} = 0$$

$$-\beta\frac{U}{2}\nu_i\,\zeta\left(\{\mu_j,\nu_j\}\right) + \frac{\partial \zeta\left(\{\mu_j,\nu_j\}\right)}{\partial \nu_i} = 0$$

équations qui sont équivalentes à

$$\mu_i = \langle n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}\rangle$$

$$\nu_i = -i\langle n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}\rangle \qquad (2)$$

où les valeurs moyennes sont prises avec la distribution grand canonique associée à l'hamiltonien optimal $H\{\mu_j, \nu_j\}$. Notons que les champs d'échange μ_j s'identifient aux aimantations locales (comme dans le traitement champ moyen du modèle d'Ising où le champ de Weiss est égal à l'aimantation spontanée), et que les champs de Coulomb optimaux deviennent imaginaires purs (le point selle est en dehors du contour d'intégration) rendant alors l'hamiltonien $H\{\mu_j, \nu_j\}$ hermitien. Le système d'équations (2) est malheureusement insoluble. Notons cependant que l'ensemble de ses solutions est manifestement invariant par permutation circulaire sur les indices de site. Nous nous trouvons donc dans la situation inhabituelle où il existe un très grand nombre g de points cols équivalents (similaire à ce qui apparaît dans la théorie des verres de spin [2]), et où l'approximation du champ moyen consiste à écrire

$$Z_{CM} = g\;\text{stat}\left\{ e^{-\beta\frac{U}{4}\sum_i(\mu_i^2+\nu_i^2) - \beta\Omega\{\mu_i,\nu_i\}} \right\} \qquad (3)$$

avec $\Omega\{\mu_i,\nu_i\} = -kT \log \zeta\left(\{\mu_i,\nu_i\}\right)$

où $\text{stat}\left[\exp\left(-\beta\frac{U}{4}\sum_i(\mu_i^2+\nu_i^2) - \beta\Omega\right)\right]$ est la valeur commune de l'integrande à tous les points selles.

L'étape suivante consiste à supposer que, pour tous ces points cols, le champ de Coulomb est le même en chaque site, c'est à dire à admettre

que les fluctuations spatiales du champ de Coulomb optimal sont négligeables (nous justifierons cet argument de façon plus précise au chapitre IV), donc à poser, dans le cas d'une bande demi-remplie :

$$\nu_j = -\,i$$

D'autre part, le haut degré de dégénérescence de la solution (2), et l'invariance par translation de l'hamiltonien d'origine, suggère d'approximer l'égalité (3) par

$$Z_{CM} = g(p)\, e^{-\beta \ll \frac{U}{4}\sum_i \mu_i^2 - \Omega\{\mu_i\} \gg} \qquad (4)$$

avec $\Omega(\mu_i) = -kT \log \mathrm{Tr} \exp(-\beta H\{\mu_i\})$

et $H\{\mu_i\} = \sum_{i,j,\sigma} c^+_{i\sigma} t_{ij} c_{j\sigma} - \sum_i \left(\frac{U}{2}\mu + h\right)(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}) \qquad (5)$

où le champ de Coulomb a disparu au prix d'une translation de l'origine des énergies. Les crochets signifient une moyenne de configuration par rapport à la densité variationnelle de probabilité de champ d'échange

$$P\{\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_N\} = \prod_i p(\mu_i)$$

qui pondère les différents points selles définis par (2), dont le facteur de dégénerescence est simulé par $g(p)$. L'approximation (4) de la fonction de partition est identique à celle introduite par Bragg et Williams pour traiter la thermodynamique du modèle d'Ising.

Finalement, en se fondant sur l'étude du modèle où l'interaction U est nulle sauf sur un seul site, nous posons que la densité de probabilité du champ d'échange est binaire :

$$p(\mu) = c\,\delta(\mu - \mu_+) + (1-c)\,\delta(\mu - \mu_-)$$

Dans ce cas le facteur de dégénérescence est donné par le facteur combinatoire :

$$g(p) = C_N^{cN}$$ où N est le nombre de sites du réseau.

Les seuls paramètres variationnels c, μ_+ et μ_- sont enfin choisis en maximisant l'expression (4) de la fonction de partition en champ moyen. Dans le cas d'une bande demi remplie, et en absence de champ magnétique, le théorême de Nagaoka [3] nous assure du caractère paramagnétique de l'état d'équilibre, céci impose, compte tenu de la relation (2), de choisir

$$\mu_+ = -\mu_- = \mu_0$$
$$c = 1/2$$

La validité de cette affirmation, dans le cadre de l'analogie d'alliage, ne peut cependant être justifiée qu'après un calcul de stabilité. C'est ce que nous fairons, en calculant la susceptibilité magnétique.

Dans tout ce qui suit,nous évaluerons les moyennes d'alliage en utilisant l'approximation du potentiel autocoherent[4,5] (CPA).Nous montrons,dans l'appendice II,comment calculer le grand potentiel moyen,et ses dérivées par rapport à la densité de probabilité variationnelle $p(\mu)$,qui sont indispensables pour écrire les conditions de stationnarité de la fonction de partition Z_{cm} par rapport aux paramètres c, μ_+, μ_- .

2) Etude analytique de l'état d'équilibre en absence de champ magnétique, pour une bande non perturbée semi-elliptique

En absence de champ magnétique, la distribution de champ d'échange

$$p(\mu) = \frac{1}{2}\delta(\mu-\mu_0) + \frac{1}{2}\delta(\mu+\mu_0) \qquad (6)$$

est paire. On en déduit, au vu du hamiltonien (5), que les électrons de spin opposé se propagent dans deux alliages identiques. Le grand potentiel du système électronique s'exprime donc sous la forme

$$\Omega = -kT \log Z_{cm} = 2 \ll \Omega_{el} \gg + \frac{U}{4} N\mu_0^2 - NkT\log 2 \qquad (7)$$

où le terme - NkTlog2 provient du facteur de dégénérescence g(p), le "terme de rappel" du facteur gaussien $e^{-\beta \frac{U}{4} \mu_i^2}$, et où $\ll \Omega_{el} \gg$ est la moyenne de configuration, exprimée en CPA, du grand potentiel Ω_R associé à la réalisation R de l'alliage dont l'hamiltonien est spécifié par

$$H_R = H_0 - \sum_i |i\rangle \frac{U}{2} \mu_i^{(R)} \langle i|$$

H_0 est l'hamiltonien, écrit en liaisons fortes, de la bande électronique en absence d'interaction U. La fonction de Green moyenne (CPA) de l'alliage s'écrit

$$G(z) = \frac{1}{z - H_0 - \Sigma(z)} = G_0\left(z - \Sigma(z)\right)$$

où G_0 est la résolvante de H_0, et où la self énergie Σ, diagonale en représentation de sites, est définie par la condition de diffusion moyenne nulle (relation de Soven [4]) :

$$\ll t(\mu) \gg = 0 \tag{8}$$

La matrice de diffusion locale t(μ) s'écrit

$$t(\mu) = \frac{-\frac{U}{2}\mu - \Sigma}{1 + \left(\frac{U}{2}\mu + \Sigma\right)F} \tag{9}$$

avec
$$F(z) = \frac{1}{N} \operatorname{tr} G(z) = \frac{1}{N} \operatorname{tr} G_0\left(z - \Sigma(z)\right) = F_0\left(z - \Sigma(z)\right) \tag{10}$$

Avec la distribution de probabilité (6), la relation de Soven prend la forme particulièrement simple :

$$\Sigma = \left(\frac{U^2}{4}\mu_0^2 - \Sigma^2\right) F \tag{11}$$

Pour évaluer le grand potentiel $\ll \Omega_{el} \gg$, nous utilisons une technique due à Ducastelle et Gautier [6], qui est décrite dans l'annexe II, on obtient

$$\ll \Omega_{el} \gg = \frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \int f(E) \left[\operatorname{tr} \log G(z) - \ll \operatorname{tr} \log\left(1 + \left(\frac{U}{2}\mu + \Sigma\right)F\right) \gg . N \right]_{z = E + i0} dE \tag{12}$$

où les doubles crochets signifient une moyenne de configuration CPA et où f(E) est la fonction de Fermi. On peut exprimer de même la variation au premier ordre de $\ll \Omega_{el} \gg$ due à une variation de la probabilité de champ d'échange

$$p(\mu) + \delta p(\mu) = \frac{1}{2}\left[\delta\left[\mu - \mu_0 - \delta\mu_0\right] + \delta\left(\mu + \mu_0 + \delta\mu_0\right)\right]$$

Le calcul donne

$$\delta \ll \Omega_{el} \gg = \frac{-2}{\pi} \operatorname{Im} \int dE\, f(E) \left[\int d\mu\, \delta p(\mu)\, N \log\left[1 + \left(\frac{U}{2}\mu + \Sigma\right)F\right] \right]_{z = E + i0} \tag{13}$$

On en déduit la valeur optimale μ_0 de l'amplitude du champ d'échange en écrivant la condition de stationnarité

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \mu}\Big/_{\mu = \mu_0} = 0$$

qui, compte tenu de (7) et (13) s'écrit

$$\frac{1}{N}\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\Big/_{\mu=\mu_0} = \frac{-2}{\pi}\,\mathrm{Im}\int f(E)\left[\frac{U}{2}F \ll \frac{1}{1+\left(\frac{U}{2}\mu+\Delta\right)F} \gg\right]_{z=E+i0} dE + \frac{U}{2}\mu_0 = 0 \qquad (14)$$

Cette dernière relations s'interprète, en utilisant les fonctions de Green partielles (3), comme imposant que l'aimantation électronique moyenne sur un site donné où règne un champ d'échange $\mp\mu_0$ spécifié, doit être égale à cette valeur du champ d'échange. On constate donc que, dans le formalisme CPA de l'analogie d'alliage, les valeurs d'équilibre de la polarisation de spin locale et du champ d'échange coïncident, comme l'impose l'ensemble des équations des champs moyens (2) qui ont été obtenues avant d'introduire toute notion de moyenne de configuration. En utilisant l'équation (11), on peut transformer la relation d'autocohérence (14):

$$\frac{U}{\pi}\,\mathrm{Im}\int \frac{dE}{\left(\frac{U}{2}\mu_0\right)^2-\Delta^2}\,f(E)\,dE = 1 \qquad (15)$$

qu'il s'agit d'exprimer analytiquement.

Il est important de noter que, à cause de la fonction de Fermi f(E), (15) fixe la variation thermique de l'amplitude moyenne μ_0 des moments magnétiques localisés, et donc que la fonction de Green CPA G(z) varie en température. Pour étudier l'état d'équilibre à température nulle, en fonction de la force de l'interaction U, nous choisissons une densité d'états associée au hamiltonien H_0, de forme semielliptique

$$\rho_0(E) = \frac{2}{\pi W^2}\left[W^2-E^2\right]^{1/2} \quad \text{pour } |E|<W$$

$$\rho_0(E) = 0 \quad \text{sinon}$$

Toutes la thermodynamique du problème ne dépend alors plus que du rapport x de la force de l'interaction U à la demi-largeur de bande W. L'élément diagonal de la fonction de Green non perturbée

$$F_0(z) = \langle i|\frac{1}{z-H_0}|i\rangle \quad \text{vaut}$$

$$F_0(z) = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\rho_0(u)}{z-u}\,du \quad \text{soit}$$

$$F_0(z) = \frac{2}{W^2}\left[z-i\left(W^2-z^2\right)^{1/2}\right] \quad \text{si } \mathrm{Im}\,z>0$$

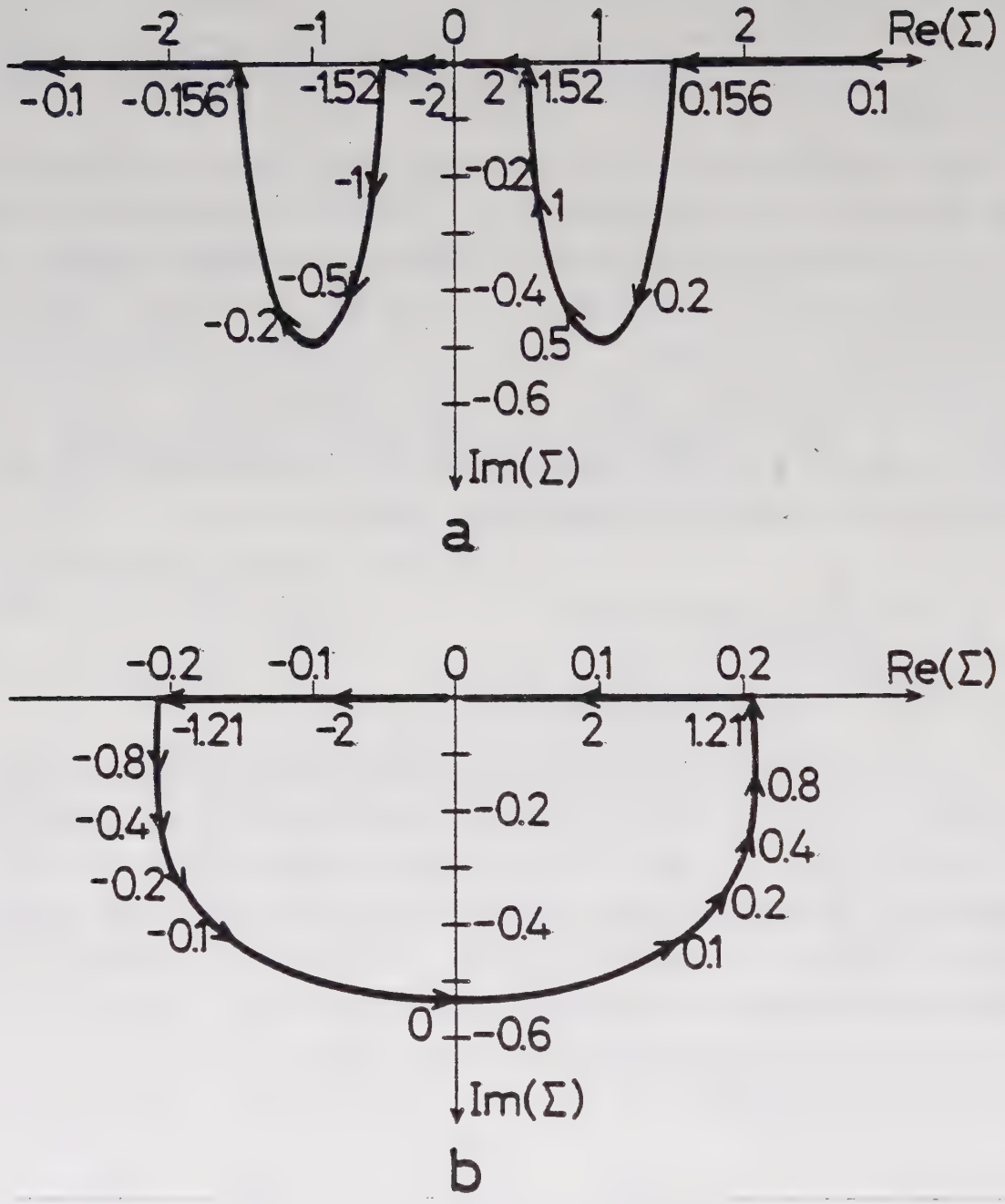


Fig. 1 : Diagramme d'Argand représentant la self-energie Σ en fonction de l'énergie E + i0 ·

a) $\frac{U\mu_o}{W} = 1,5$

b) $\frac{U\mu_o}{W} = 0,5$

Pour obtenir la valeur d'équilibre μ_0 du champ d'échange, nous allons transformer l'intégrale (15) en une intégrale sur la self-énergie. A cet effet, il suffit de différencier l'équation de Soven (8) :

$$d\Sigma\left[1+\ll t^2\gg F^2\right] = \ll t^2\gg dF$$

ainsi que la relation (10) reliant F à Σ :

$$dF = \varphi(z)\left[dz - d\Sigma\right] \qquad \text{avec} \quad \varphi(z) = \frac{dF_0}{d\mu}\Big/_{\mu = z-\Sigma(z)} \tag{16}$$

et, combinant ces deux expressions, d'exprimer dz en fonction de $d\Sigma$:

$$dz = \left[1 + \frac{1+\ll t^2\gg F^2}{\ll t^2\gg \varphi}\right] d\Sigma \tag{17}$$

Si l'on constate que, dans le cas de la bande semielliptique

$$\varphi(z) = \frac{4F^2(z)}{W^2F^2(z) - 4}$$

et si l'on utilise la relation de Soven (11) de façon répétée, (17) est aisément transformée en

$$dz = \left[\frac{W^2}{4}\,\frac{\left(\frac{U}{2}\mu_0\right)^2 + \Sigma^2}{\left(\left(\frac{U}{2}\mu_0\right)^2 - \Sigma^2\right)^2} - \frac{U^2\mu_0^2}{4\Sigma^2}\right] d\Sigma \tag{18}$$

Dans la mesure où la densité d'états CPA reste paire, on voit que, dans le cas d'une bande demi-remplie, la valeur de l'énergie de Fermi est indépendante de μ_0, et reste toujours nulle. L'intégrale (15), compte tenu de (18), doit donc être effectuée entre les limites $\Sigma(-\infty + i0)$ et $\Sigma(-0 + i0)$. Comme on le voit respectivement sur les figures 1a et 1b, tant que $U\mu_0$ reste inférieur à W, la self énergie Σ est une fonction continue de la variable E + i0, et est purement imaginaire à l'énergie de Fermi :

$$\Sigma(-0+i0) = i\left(\frac{U\mu_0}{2}\right)^2\left[\frac{W^2}{4} - \left(\frac{U\mu_0}{2}\right)^2\right]^{-1/2} \qquad \text{(régime métallique)}$$

alors que dès que $U\mu_0$ devient supérieur à W (régime isolant), la self énergie présente un pole au niveau de Fermi :

$$\Sigma(-0+i0) = +\infty - i0$$

par contre, dans les deux cas, on a

$$\Sigma(-\infty+i0) = -0-i0$$

L'intégration de (15) fournit les conditions d'équilibre :

i) dans le cas isolant $(x\mu_0>1)$:

$$4\left[\mu_0^2-\mu_0^3\right] = \frac{W^2}{U^2} \qquad (19)$$

ii) dans le cas métallique $(x\mu_0<1)$

$$\frac{1}{2\pi x\mu_0^2}\left\{(1-\mu_0^2x^2)^{1/2}(1+2\mu_0^2x^2) - \frac{1-4x^2\mu_0^2}{x\mu_0}\,\mathrm{Arcsin}\,x\mu_0\right\} = 1 \qquad (20)$$

avec $x = \dfrac{U}{W}$

La transition métal isolant correspond à la solution commune à (19) et (20) qui vérifie $x\mu_0 = 1$, on trouve $x_I = \frac{4}{3}$ et $\mu_0 = 3/4$. D'autre part, pour $x\mu<1$, on trouve une solution non nulle de l'équation 18 à condition que x soit supérieur à la valeur critique $x_\mu = 3\,\pi/8$. En d'autres termes nous obtenons, en fonction de x, trois phases différentes :

$x < \frac{3\pi}{8}$: métal sans moment magnétique localisé

$\frac{3\pi}{8} \lesssim x < \frac{4}{3}$: métal à moment

$\frac{4}{3} < x$: isolant de Hubbard, comportant des moments localisés.

Ce résultat est conforme à celui de Cyrot. Notons toutefois que notre traitement néglige tout ordre antiferromagnétique.

Pour analyser la nature des singularités associées aux deux transitions de phase, nous exprimons le grand potentiel Ω à température nulle comme une fonction explicite de x et de μ, en intégrant entre 0 et μ l'expression de $\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}$ donnée par la relation (14). On obtient :

- en phase métallique ($x\mu<1$) :

$$\frac{\Omega_{métal}}{N} = \frac{W}{2}\left\{\frac{x\mu^2}{2} - \frac{1}{2\pi}\left[5\left(1-x^2\mu^2\right)^{1/2} - \frac{2}{3}\left(1-x^2\mu^2\right)^{3/2} + \left(\frac{1}{x\mu}+4x\mu\right)\mathrm{Arcsin}\,x\mu\right]\right\} \qquad (21)$$

- en phase isolante ($x\mu>1$) :

$$\frac{\Omega_{isolant}}{N} = -W\left[\frac{1}{8x\mu} + \frac{x\mu}{2} - \frac{x\mu^2}{4}\right] \qquad (22)$$

Nous allons maintenant étudier séparément les deux transitions.

a) Etude de la transition de formation de moments localisés

Si on développe le grand potentiel $\frac{\Omega}{N}$ (relation 19) en puissance de μ pour des valeurs de x proches de $x_\mu = 3\pi/8$, on obtient

$$\frac{\Omega_{métal}}{N\,W} = -\frac{4}{3\pi} + \frac{1}{4}\frac{x}{x_\mu}\left(x_\mu - x\right)\mu^2 + \frac{7}{60\pi}x^4\mu^4 \qquad (23)$$

qui a la forme typique d'un développement de Landau. La transition est du deuxième ordre, et, pour $x > x_\mu$, on obtient deux solutions de même énergie et de signes opposés. Cependant, contrairement à ce qui apparaît pour une transition habituelle, où les deux solutions décrivent deux domaines différents, elles définissent ici un état unique du cristal (la densité de probabilité (6) est invariante lorsque l'on change le signe de μ_0). Le paramètre important est en fait l'amplitude $|\mu_0|$ du moment magnétique local. L'apparition d'une valeur non nulle de $|\mu_0|$ n'induit qu'une brisure de symétrie locale. On a donc une situation assez similaire à celle de la transition verre de spin. On peut d'ailleurs poursuivre l'analogie en constatant que la transition de formation de moments localisés correspond, dans le formalisme du champ moyen (voir paragraphe I1), à l'apparition soudaine d'une infinité de points selles équivalents. On peut se demander si ce résultat ne dépend pas de la forme fonctionnelle que nous avons choisie pour la densité de probabilité de champ d'échange. Nous montrerons, dans le chapitre suivant, qu'à température nulle, la probabilité binaire choisie est bien optimale.

b) Etude de la transition métal-isolant

Dans le voisinage de $x_I = 4/3$, il est pratique de réécrire la relation (21) sous la forme

$$\frac{\Omega_{métal}}{N\,W} = -\left[\frac{1}{8x\mu} + \frac{x\mu}{2} - \frac{x\mu^2}{4}\right] + \frac{1}{4\pi}\left[\left(\frac{1}{x\mu} + 4x\mu\right)\mathrm{Arccos}\left(1 - x\mu\right) - 5\left(1 - x^2\mu^2\right)^{1/2} + \frac{2}{3}\left(1 - x^2\mu^2\right)^{3/2}\right]$$

qui, développée en puissances de $(1 - x\mu)$ devient

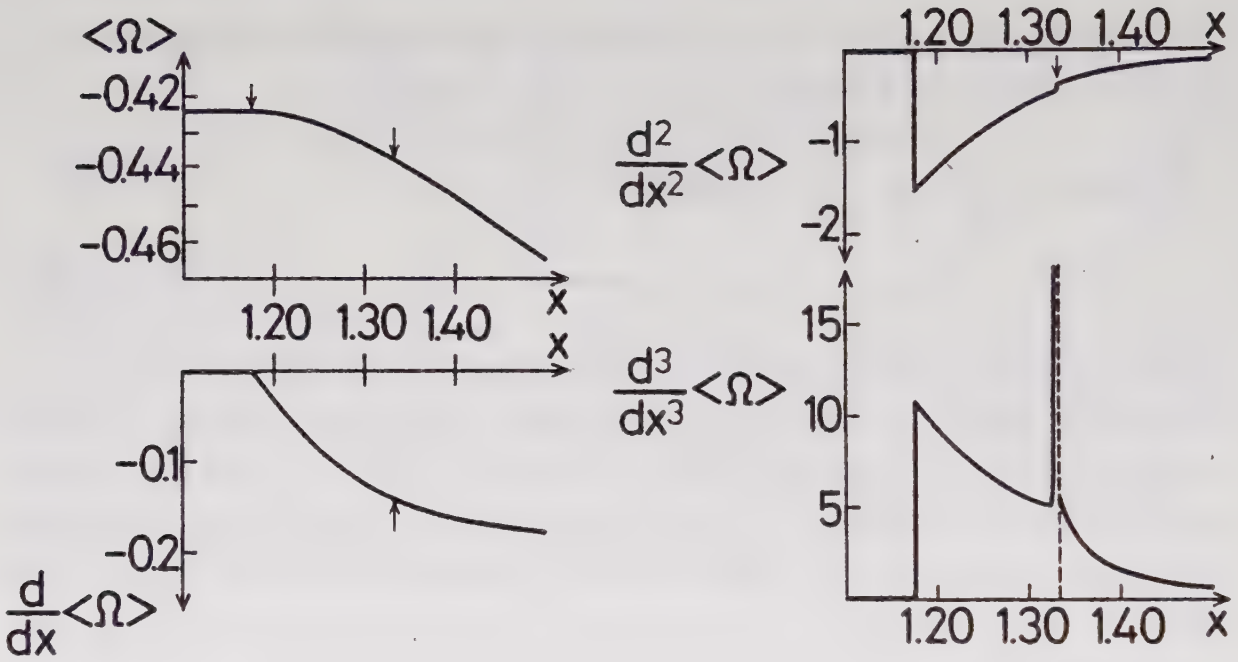


Fig. 2 : Grand potentiel électronique $\langle\Omega\rangle$, et ses dérivées, en fonction du rapport x = U/W, à température nulle.

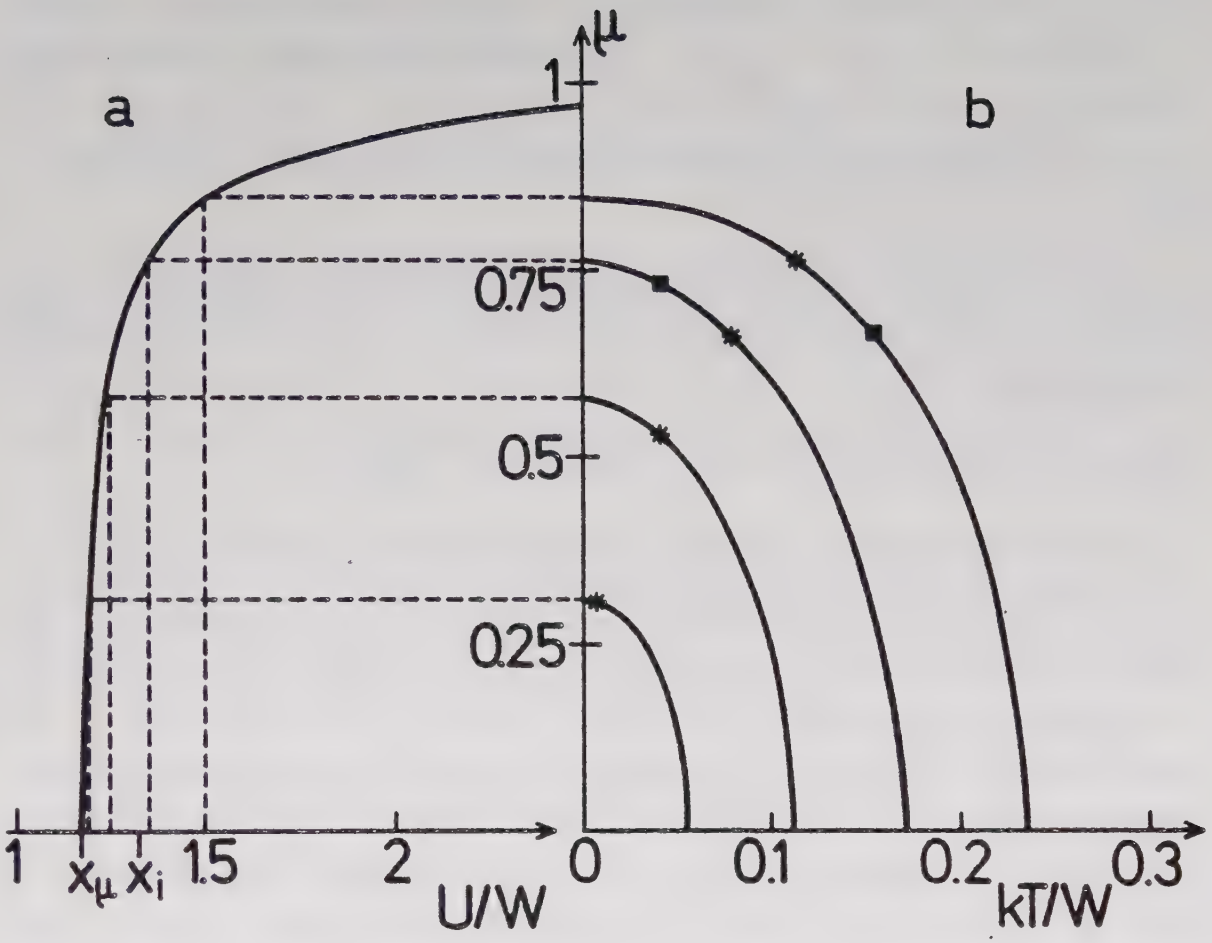


Fig. 3 : a) amplitude du moment magnétique local μ, en fonction de U/W à température nulle.

b) amplitude du moment magnétique local μ, en fonction de la température réduite $\frac{kT}{W}$, pour différentes valeurs du rapport x = U/W . Les étoiles correspondent à la température de Néel, et les carrés à la température de transition métal-isolant.

$$\frac{\Omega}{N} = \frac{\Omega_{isolant}}{N} - Y(1-x\mu)\,\frac{5W\sqrt{2}}{64\pi}\left[1-x\mu\right]^{5/2} \qquad (24)$$

où $\Omega_{isolant}$, défini par la relation (22) a été prolongé pour les valeurs de $x\mu$ inférieures à 1. $Y(1 - x\mu)$ est la fonction échelon unité de Heaviside. La formule (21) est donc valable de part et d'autre de la transition métal-isolant. La singularité en $\left[1 - x\mu\right]^{5/2}$ provient du comportement singulier de la self énergie $\Sigma(-0 + i0)$ (cf figure 1).

Si l'on introduit dans (24) la valeur d'équilibre μ_0 obtenue en minimisant Ω, on obtient un développement de l'énergie libre d'équilibre en puissances de $(x_I - x)$:

$$\frac{\Omega}{NW} = -3/8 + 9/64\,(x_I - x) - 3^3/2^9\,(x_I - x)^2 + Y(x_I - x)\left[\left(\frac{9}{4}\right)^{5/2}\frac{5\sqrt{2}}{64\pi}\,(x_I - x)^{5/2}\right]$$

A partir de ce développement, il est évident que le grand potentiel Ω et ses deux première dérivées sont continues au voisinage de x_I, et que la dérivée troisième présente un saut à la transition métal-isolant (voir figure 2). Notre traitement de champ moyen prédit donc une transition du troisième ordre. Toutefois la densité d'états au niveau de Fermi en phase métallique et la largeur de la bande interdite en phase isolante se comportent comme $|x - x_I|^{1/2}$, c'est-à-dire que leur exposant critique est celui du paramètre d'ordre, ou de désordre, que l'on obtient dans l'approximation du champ moyen pour une transition du second ordre.

A notre connaissance, les seules transitions étudiées présentant, en champ moyen, une singularité du troisième ordre sont la condensation de Base-Einstein [7] d'un système de bosons sans interaction, la transition verre de spin [2], et, curieusement, la transition de jauge sur un réseau pour le groupe SU(∞) [8], qui se traite avec un formalisme de transition métal isolant qui possède une structure mathématique totalement isomorphe à celle que nous venons de développer.

Enfin, pour avoir des données susceptibles d'être comparées aux résultats que nous obtiendrons dans les chapitres IV et VI, nous avons tracé, sur la figure (3a), la variation, en fonction de x, de la valeur d'équilibre de l'amplitude du moment localisé à température nulle, et, sur la figure (3b) la variation thermique de ce moment μ pour différentes valeurs de x, obtenue en résolvant numériquement les équations (11) et (14). On constate que μ est toujours une fonction décroissante de la température, et s'annule à une température critique T_μ qui croit avec x. Pour $x > x_c$, il existe aussi une température T_I, inférieure à T_μ, qui est associée à l'apparition d'une densité d'états électronique non nulle au niveau

de Fermi, et où le moment magnétique local ne semble présenter aucune singularité. Notons que, pour la grande majorité des composés de métaux de transitions, la température de disparition de moments prédite T_μ serait bien supérieure à la température de fusion.

II - ETUDE DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE A BASSE TEMPERATURE

Nous nous proposons d'évaluer la susceptibilité magnétique χ du modèle de Hubbard en définissant l'état d'équilibre du système électronique en présence d'un champ magnétique h d'une manière identique à celle utilisée en absence de champ, et donc d'obtenir χ à partir de la dérivée seconde du grand potentiel d'équilibre par rapport au champ magnétique.

L'application d'un champ magnétique brise la symétrie entre les électrons de spins opposés. La densité de probabilité de champ d'échange $p(\mu)$ doit refléter cette brisure de symétrie. La seule forme possible, au premier ordre en h, de la distribution perturbée est

$$p(\mu) = \left(\frac{1}{2}+\delta c\right)\delta\left(\mu-\mu_0-\delta\mu\right)+\left(\frac{1}{2}-\delta c\right)\delta\left(\mu+\mu_0-\delta\mu\right) \qquad (25)$$

Le système répond au champ soit par des changements $\pm\,\delta\mu$ de l'amplitude du champ d'échange, orientés dans le sens du champ, soit par une variation δc des "concentrations" de champ d'échange, soit en général, par les deux effets à la fois. Notre tâche est de définir les valeurs optimales de δc et $\delta\mu$.

L'approximation (4) de la fonction de partition est toujours valable, le grand potentiel moyen s'écrit cependant

$$\Omega = \sum_\sigma \langle\langle \Omega_{el,\sigma} \rangle\rangle + \frac{U}{4} N \langle\langle \mu^2 \rangle\rangle - kT \log g_p \qquad (26)$$

où le logarithme du facteur de dégénérescence devient

$$\log g_p = N\left\{\left(\frac{1}{2}+\delta c\right)\log\left(\frac{1}{2}+\delta c\right)+\left(\frac{1}{2}-\delta c\right)\log\left(\frac{1}{2}-\delta c\right)\right\} \qquad (27)$$

et où $\langle\langle \Omega_{el,\sigma} \rangle\rangle$ est la moyenne CPA du grand potentiel Ω_R associé aux électrons de spin σ, dont la propagation dans la réalisation R de l'alliage est décrite par l'hamiltonien

$$H_{R,\sigma} = H_0 - \sum_i{}' |i\rangle \left(\frac{U}{2}\mu_i + h\right)_\sigma \langle i| \qquad (28)$$

Nous développons $\sum_\sigma \ll \Omega_{el,\sigma} \gg$ au deuxième ordre en $\delta\mu$ et δc en utilisant la technique de perturbation autocohérente, mise au point par Ducastelle et Gautier [6], que nous détaillons dans l'annexe II. Un calcul laborieux, mais sans difficulté de principe, donne les résultats suivants :

$$\frac{1}{N}\sum_\sigma \Delta \ll \Omega_{el,\sigma} \gg = \frac{2}{\pi}\int \rho(E)\, \mathrm{Im}\left\{\frac{1}{2}\frac{dF}{dz}(\delta V)^2 + \frac{dF}{dz}\frac{}{1+\ll t^2 \gg F^2}\langle t\rangle_\rho \delta V + \Phi \langle t\rangle_\rho^2\right\} dE \qquad (29)$$

où

i) $\delta V = -h - \frac{U}{2}\delta\mu$ (30) est la partie non aléatoire du potentiel diffuseur sur chaque site

ii) t est la matrice de diffusion locale définie par la relation (9)

iii) $\Phi = \frac{1}{2}\frac{1}{1+\ll t^2 \gg F^2}\left[\frac{dF/dz}{1+\ll t^2\gg F^2} + F^2\right]$ est lié au terme de vertex de la fonction de Green à deux particules

iiii) $\langle t\rangle_\rho$ vaut $2\delta c\left[t(+\mu_0) - t(-\mu_0)\right]$

et où $\ll t^2 \gg$ est la moyenne du carré de la matrice de diffusion prise sur la distribution de probabilité non perturbée.

Avant de procéder à une discussion générale de (29), il est intéressant d'examiner deux cas limites. Tout d'abord, si x est inférieur à x_μ (ce qui implique $\mu_0 = 0$), on a évidemment $\delta c = 0$, et il ne reste plus, dans (29), que le terme en $(\delta V)^2$. Si l'on néglige la dépendance en température introduite par la fonction de Fermi, (29) se réduit à

$$\frac{1}{N}\sum_\sigma \Delta \ll \Omega_{el,\sigma} \gg = -\rho_0(E_F)\,\delta V^2$$

où $2\rho_0(E_F)$ est la densité d'état électronique non perturbée totale (pour les deux spins) au niveau de Fermi. Dans ces conditions, la variations du grand potentiel moyen $\Delta\Omega$ (formule 26) devient

$$\frac{1}{N}\Delta\Omega = -\rho_0(E_F)\,\delta V^2 + \frac{U}{4}\delta\mu^2$$

qui, après explicitation de δV (30), et minimisation par rapport à $\delta\mu$, donne

$$\frac{1}{N}\left(\delta\Omega\right)_{\text{équilibre}} = -\frac{1}{2}\chi h^2 \qquad \text{soit}$$

$$\chi = \frac{2\rho_0(E_F)}{1 - U\rho_0(E_F)} \tag{31}$$

On retrouve donc une susceptibilité de Pauli renforcée.

Dans l'autre cas limite, x très grand devant x_I, μ_0 vaut 1 et ne dépend pratiquement pas de la température. On peut alors négliger la dépendance en champ magnétique de μ, et poser $\delta\mu = 0$. La densité d'états au niveau de Fermi $\rho_0(E_F)$ est nulle, ce qui implique, si on néglige la dépendance en température de la fonction de Fermi, que le terme $(\delta V)^2$ dans la relation (29) est identiquement nul. On montre d'autre part, en utilisant (8) et (17), que l'intégrale

$$\frac{2}{\pi}\,\mathrm{Im}\int_{-\infty}^{0}\frac{dF/d_\delta}{1+F^2\langle\langle t^2\rangle\rangle}\langle t\rangle_\delta\, dE = \frac{2}{\pi}\,\mathrm{Im}\left[\log\left(\Sigma'-\frac{U}{2}\right)-\log\left(\Sigma'+\frac{U}{2}\right)\right]_{\Sigma(-\infty+i0)}^{\Sigma(-0+i0)}$$

$$= -2$$

est indépendante de la forme de la bande électronique non perturbée. Nous écrivons la troisième intégrale dans (29) sous la forme $A\,\delta c^2$, où A ne dépend que de la structure de bande non perturbée et de U. La variation du grand potentiel $\Delta\Omega$ (26) devient

$$\frac{1}{N}\Delta\Omega = -2h\,\delta c + A\,\delta c^2 + 2kT\,\delta c^2 \tag{32}$$

le dernier terme provenant de la variation du facteur de dégénérescence g_p. On reconnaît en (32) l'énergie libre du modèle d'Ising, traité en champ moyen si l'on pose que l'aimantation m vaut $2\,\delta c$, et que $A = 2zJ$ (z est le nombre de spins plus proches voisins, et J l'échange antiferromagnétique). Notons que A doit être positif pour que la solution $h = 0$, $\delta c = 0$ soit stable. Nous trouvons donc, dans la limite où x est très supérieur à x_I une susceptibilité magnétique de type Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{1}{A/2 + kT} \tag{33}$$

Dans le cas général, les intégrales (29) doivent être effectuées numériquement. Néanmoins, pour la bande semi elliptique, et à température nulle, en utilisant (18), on peut écrire (29) sous la forme :

$$\frac{1}{N}\sum_\sigma \Delta \ll \Omega_{el,\sigma} \gg = \frac{2}{\pi}\,\mathrm{Im}\int_{-\infty+i0}^{-0+i0}\left\{\frac{1}{2}\frac{dF}{dz}\delta V^2 - U\mu_0\,\delta c\,\delta V\,\frac{d\Sigma'/dz}{\left(\frac{U\mu_0}{2}\right)^2-\Sigma'^2}\right.$$

$$\left.-\frac{(U\mu_0)^2}{8}\,\delta c\,\frac{d\Sigma}{dz}\left[\frac{W^2}{\left[(U\mu_0/2)^2-\Sigma'^2\right]}-\frac{4}{\Sigma'^2}\right]\right\} dE$$

qui est intégrable analytiquement. Comme pour l'étude de l'état d'équilibre, nous distinguons deux cas.

a) Phase isolante

Si x est supérieur à x_I, en utilisant (26) on obtient :

$$\frac{1}{N}\Delta\Omega = -U(1-\mu_0)\delta c\,\delta\mu - 2h\,\delta c + \frac{1}{2}\frac{W^2}{U\mu_0}\delta c^2 + \frac{U}{4}\delta\mu^2$$

La minimisation par rapport à δc et $\delta\mu$ donne

$$\delta\mu = 2(1-\mu_0)\delta c \tag{34}$$

et

$$\delta c = \frac{2h}{W^2/U\mu_0 - 2U(1-\mu_0)^2} \tag{35}$$

ce qui conduit à la susceptibilité

$$\chi = \frac{4}{W^2/U\mu_0 - 2U(1-\mu_0)^2} \tag{36}$$

dont le dénominateur, compte tenu de la relation d'équilibre (22) reste toujours positif : la susceptibilité magnétique n'est jamais divergente.

Pour identifier le dénominateur de (36) dans la limite où U tend vers l'infini ($\mu_0 = 1$), on utilise le fait que la densité d'état semi-elliptique, est la limite de celle d'un hamiltonien de liaisons fortes sur un arbre de Bethe de connectivité K, où seules les intégrales de transfert t entre sites plus proches voisins sont non nulles, lorsque K tend vers l'infini et t vers zéro, en restant liés par la relation[9]

$$W = 2t\sqrt{K}$$

Dans ces conditions, pour $\mu_0 = 1$, la susceptibilité (36) peut être réécrite

$$\chi = \frac{1}{KJ}$$

où $J = \frac{t^2}{U}$ décrit précisément le supereéchange d'Anderson.

De plus, pour U grand, la variation de μ_0 en température n'est due qu'à l'excitation thermique d'électrons à travers la bande interdite, et peut donc être sans dommage négligée. Le seul terme dépendant de la température est alors dû à l'entropie des moments magnétiques ($2\,kT\,\delta\mu^2$), et on retrouve la formule (33) avec

$$A = \frac{2W^2}{U\mu_0} - 4U(1-\mu_0)^2$$

c'est-à-dire une susceptibilité de Curie Weiss, avec des corrections au supereéchange. D'autre part les formules (34) et (35) montrent bien que pour de grandes valeurs de $\frac{U}{W}$, la contribution la plus importante à la susceptibilité provient de la variation de concentration δc : à la transition métal isolant ($x = x_I$) où μ vaut 3/4, la variation de l'amplitude des moments $\delta\mu$ ne fournit que 17 % de la susceptibilité totale.

b) Phase métallique

Pour x compris entre x_I et x_μ (phase métal à moments localisés) et à température nulle, on obtient

$$\frac{1}{N}\Delta\Omega = \alpha\delta\mu^2 + \beta\delta\mu\delta c + \gamma\delta c^2 + \varepsilon h\delta\mu + \varphi h\delta c - \rho h^2 \qquad (37)$$

avec $\rho = 2/(\pi W)\left[1 - x^2\mu_0^2\right]^{-1/2}$, densité d'état à un spin au niveau de Fermi, et

$$\alpha = U/4\,(1 - U\rho)$$

$$\beta = U\left[\mu - 2/\pi\,\mathrm{Arcsin}\,x\mu_0\right]$$

$$\gamma = W/\pi\left[\frac{\mathrm{Arcsin}\,x\mu_0}{x\mu_0} - (2-x)\left[1 - x^2\mu_0^2\right]^{1/2}\right]$$

$$\varepsilon = -U\rho$$

$$\varphi = -4/\pi\,\mathrm{Arcsin}\,x\mu$$

Ce qui conduit à l'expression de la susceptibilité

$$\chi = \frac{1}{\alpha\gamma - \beta^2/4}\left[\gamma\varepsilon^2 - \beta\varepsilon\varphi + \alpha\varphi^2\right] + 2\rho$$

On vérifie aisément que cette formule se réduit à (32) (respectivement (36)) pour $x = x_\mu$ ($\mu = 0$) (respectivement $x = x_I$ qui correspond à

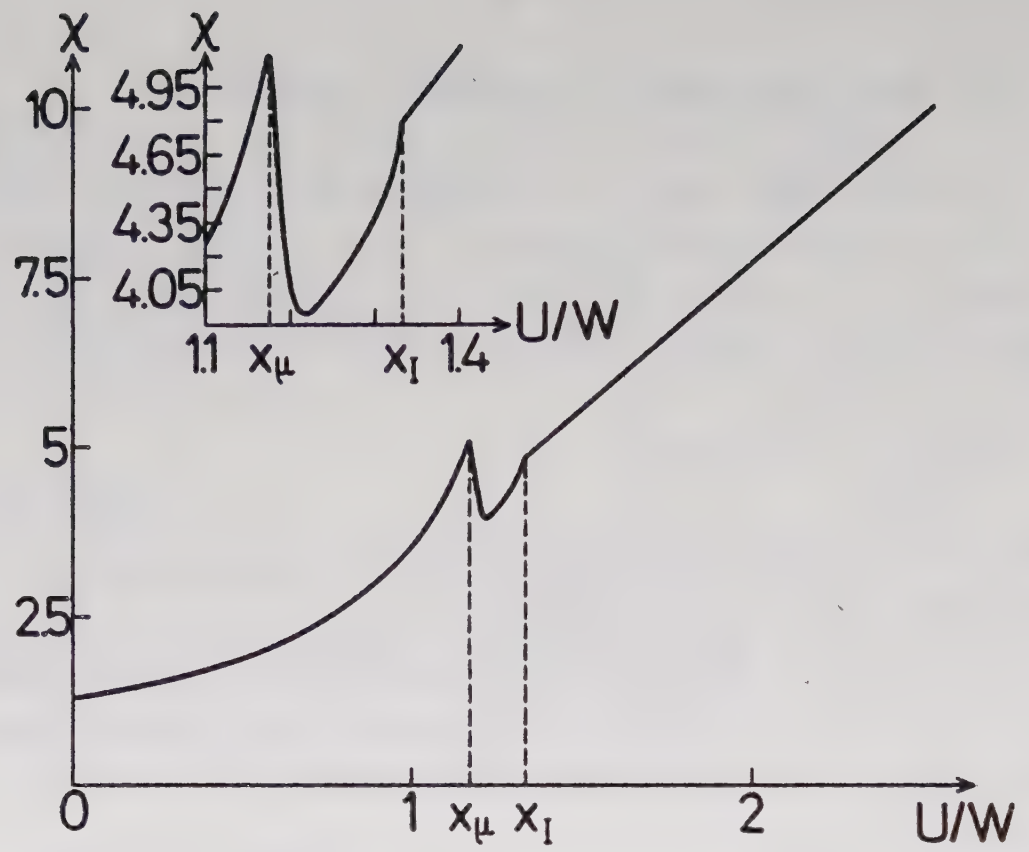


Fig. 4a : Susceptibilité magnétique χ en fonction du rapport U/W, à température nulle.

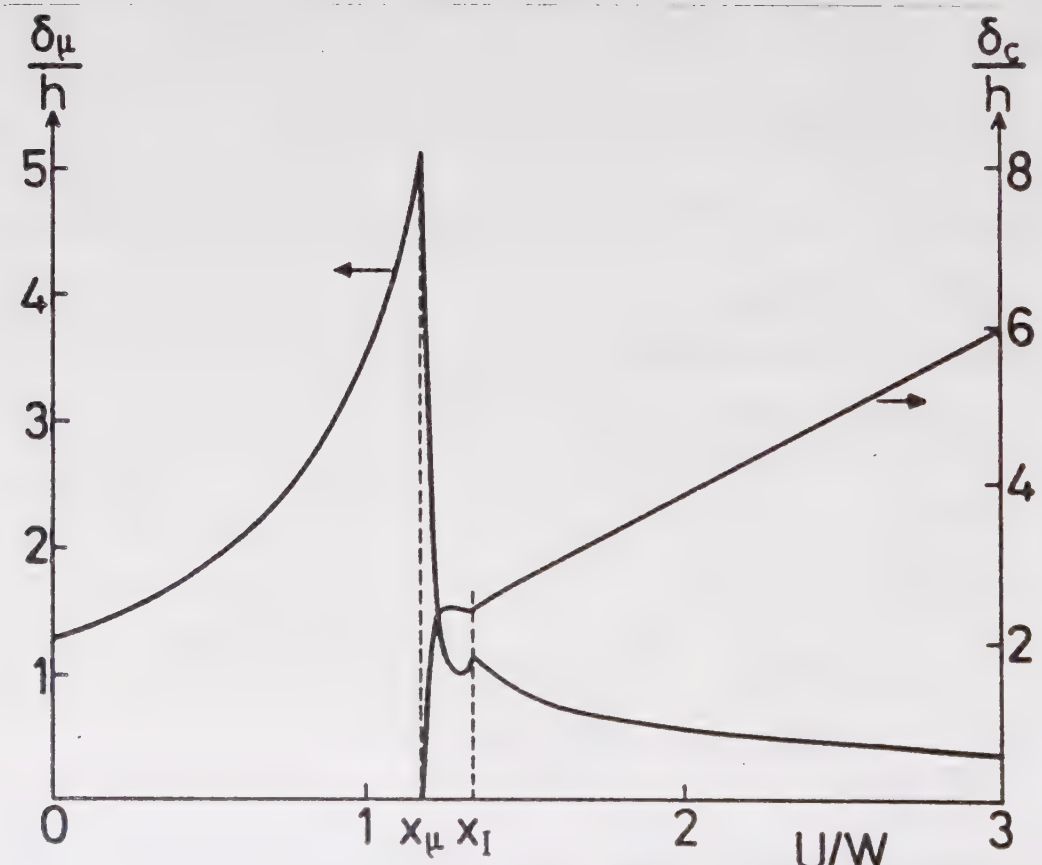


Fig. 4b : Susceptibilitéspartielles de moment $\frac{\delta\mu}{h}$, et de concentration $\frac{\delta c}{h}$, en fonction du rapport U/W, à température nulle.

$\rho = 0$), ce qui signifie que la susceptibilité magnétique est continue aux deux transitions de phase.

Nous avons résumé ces résultats sur les figures 4a et 4b. On constate que :

i) Dans la phase métal sans moments ($x < \frac{3\,\Pi}{8}$), la susceptibilité est purement Pauli-renforcée. Elle croit avec x, jusqu'à un facteur de renforcement de 4 à la transition d'apparition de moments. Pour ce modèle, l'instabilité de Stoner serait apparue pour $x_S = \Pi/2$, qui correspond ici à la phase isolante. La figure 4b montre que, pour $x < \frac{3\,\Pi}{8}$, la susceptibilité n'est due qu'à l'apparition de moments localisés $\delta\mu$.

ii) En phase isolante ($x > 4/3$), la susceptibilité croit quasi linéairement avec x et sa contribution majeure est due à la variation δc de concentration.

iii) Enfin, en phase métal à moments ($\frac{3\,\Pi}{8} < x < 4/3$), les contributions de δc et de $\delta\mu$ sont du même ordre de grandeur : d'une part la susceptibilité "d'amplitude" $(\frac{\delta\mu}{h})$ s'écroule lorsque la densité d'états ρ décroit de $\frac{2\,\Pi}{W}$ à zéro, d'autre part la susceptibilité de concentration $(\frac{\delta c}{h})$ croit lorsque le moment localisé passe de 0 à 3/4. Toutefois, on ne peut pas considérer χ comme la somme d'une susceptibilité de Curie et d'une susceptibilité de Pauli, à cause des termes croisés en $\delta c\ \delta\mu$ apparaissant dans l'expression de $\Delta\Omega$, qui sont responsables de la variation non monotone de $\frac{\delta c}{h}$ et $\frac{\delta\mu}{h}$ en fonction de x.

III - COMPORTEMENT THERMIQUE DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Avant toutes choses, nous allons obtenir une règle de somme qui démontre la cohérence de l'approximation du champ moyen traitée avec le formalisme de l'analogie d'alliage. Dans notre modèle, on peut définir a priori trois aimantations différentes en présence de champ magnétique :

i) L'aimantation thermodynamique, définie par

$$m_{thermo} = -\frac{1}{N}\frac{\partial\Omega}{\partial h} \qquad (38)$$

ii) La polarisation de spin

$$m_{spin} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(E)\left[\rho_{\uparrow}(E) - \rho_{\downarrow}(E)\right] dE \qquad (39)$$

où $\rho_{\uparrow}$ et $\rho_{\downarrow}$ sont les densités d'états CPA des électrons de spin $\uparrow$ (respectivement $\downarrow$).

iii) La moyenne du champ d'échange local

$$m_{\mu} = \int p(\mu)\, \mu\, d\mu \qquad (40)$$

où la densité de probabilité du champ d'échange $p(\mu)$ vaut

$$p(\mu) = c\,\delta(\mu - \mu_{+}) + (1-c)\,\delta(\mu - \mu_{-})$$

Nous allons montrer que ces trois quantités sont identiques.

Le grand potentiel s'écrit (relation 26)

$$\Omega(h, c, \mu_{+}, \mu_{-}) = \sum_{\sigma}{}' \ll \Omega_{el,\sigma} \gg - kT \log g_p + \frac{v}{4} N \ll \mu^2 \gg$$

où $\ll \Omega_{el,\sigma} \gg$ dépend explicitement de h, c, μ_+ et μ_-, tandis que Log g_p ne dépend que de c. Les valeurs c°, μ_+° et μ_-°, des paramètres qui définissent la probabilité d'équilibre en présence du champ h, sont définis par les conditions de stationnarité

$$\left.\frac{\partial \Omega}{\partial c}\right/_{h, c^\circ, \mu_+^\circ, \mu_-^\circ} = 0 \qquad (41)$$

$$\left.\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_+}\right/_{h, c^\circ, \mu_+^\circ, \mu_-^\circ} = 0 \qquad (42)$$

$$\left.\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_-}\right/_{h, c^\circ, \mu_+^\circ, \mu_-^\circ} = 0 \qquad (43)$$

Il est facile de montrer, comme nous l'avons fait pour un champ nul au paragraphe I2, que les équations (42) et (43) s'identifient, en CPA, à la règle d'autocohérence suivante : un site soumis au champ d'échange μ_+ (respectivement - μ_-), porte une polarisation de spin locale moyenne (la moyenne étant prise sur toutes les configurations de champ d'échange possibles sur les autres sites) égale à ce champ d'échange. Cette règle est donc une version moyennée des équations exactes de l'approximation du champ moyen (2). Par contre l'écriture CPA de la relation (41) ne semble pas avoir d'interprétation physique simple [10]. L'équation de Soven permet d'autre part de montrer que la polarisation de spin (39) est la moyenne des polarisations locales, et donc, compte tenu de (42) et (43), que la

polarisation de spin m_{spin} est égale à la moyenne du champ d'échange local m_μ.

D'autre part l'aimantation thermodynamique (38) s'écrit

$$m_{thermo} = -\frac{1}{N}\frac{d\Omega}{dh} = -\frac{1}{N}\left\{\frac{\partial\Omega}{\partial c}\frac{dc}{dh} + \frac{\partial\Omega}{\partial\mu_+}\frac{d\mu_+}{dh} + \frac{\partial\Omega}{\partial\mu_-}\frac{d\mu_-}{dh}\right\} - \frac{1}{N}\frac{\partial\Omega}{\partial h}$$

qui, en tenant compte de (41), (42), (43) et (26) se réduit à

$$m_{thermo} = -\frac{1}{N}\frac{\partial\Omega}{\partial h} = -\frac{1}{N}\sum_\sigma \frac{\partial}{\partial h}\ll\Omega_{\rho,\sigma}\gg \qquad (44)$$

Or, en utilisant encore la méthode de Ducastelle et Gautier [5], on obtient :

$$-\frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial h}\ll\Omega_{\rho,\sigma}\gg = \sigma\int f(E)\,\rho_\sigma(E)\,dE$$

expression qui, avec (44) et (39), prouve l'identité de l'aimantation thermodynamique m_{thermo} et de la polarisation de spin m_{spin}. Il est important de noter que le fait de poser l'égalité entre moment magnétique local moyen et champ d'échange (ce qui équivaut à (42) et (43)) ne suffit pas pour définir totalement la distribution $p(\mu)$ d'équilibre (il faudrait y rajouter l'équation (41)), ni, a fortiori, pour calculer la susceptibilité. De même, on ne peut pas obtenir la susceptibilité en posant simplement que l'aimantation s'identifie à la polarisation de spin, sans postuler implicitement une forme précise pour $p(\mu)$ [10] en général injustifiée[11]. Remarquons enfin, qu'à cause de l'aspect quantique des électrons, les polarisations de spin locales sont corrélées, et donc que la susceptibilité n'est pas proportionnelle à l'écart quadratique moyen de la distribution locale de champ d'échange.

La seule manière d'évaluer la susceptibilité magnétique à température finie est donc de calculer numériquement les intégrales (29) apparaissant dans le développement au second ordre du grand potentiel. Ce dernier a une expression formelle du type (37), où les coefficients β, α, ε, et ρ ont une dépendance thermique explicite due au facteur de Fermi, et implicite à cause de la variation en température du moment local d'équilibre μ_0, qui est d'origine purement électronique. Le coefficient γ peut s'écrire sous la forme $\gamma = \gamma_0(T) + 2\,kT$, le terme linéaire en température provenant de l'entropie du champ d'échange. On peut alors comparer la "susceptibilité de

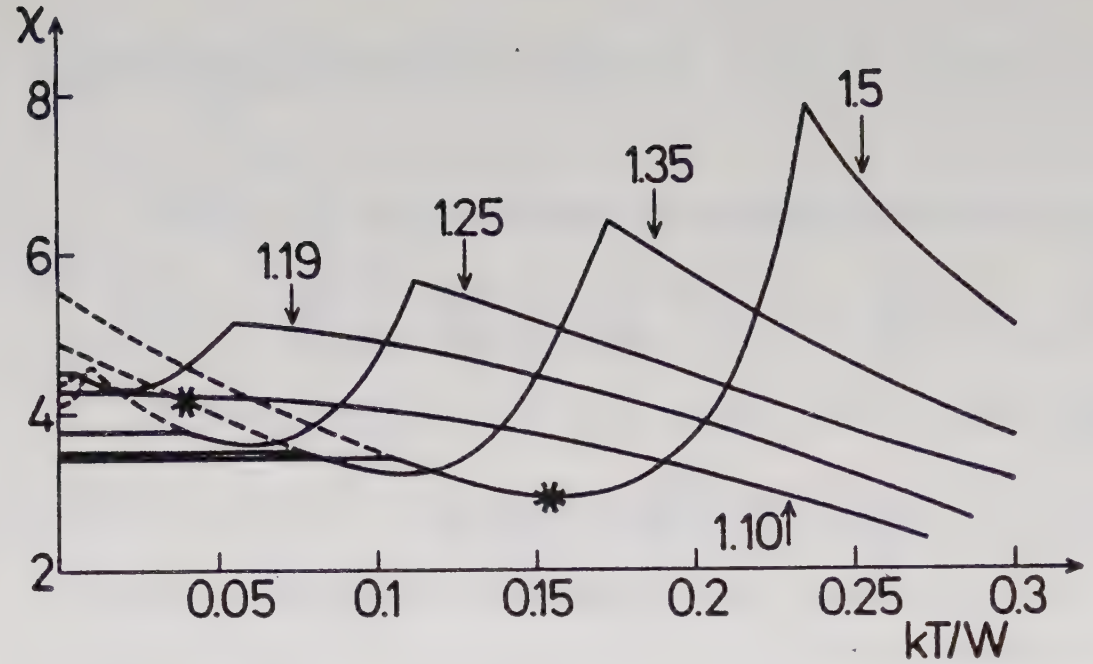


Fig. 5 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique, pour différentes valeurs de U/W. Les étoiles indiquent la transition métal isolant. Les pointillés correspondent aux valeurs de la susceptibilité obtenues, dans notre modèle paramagnétique, pour des températures inférieures à la température de Neel.

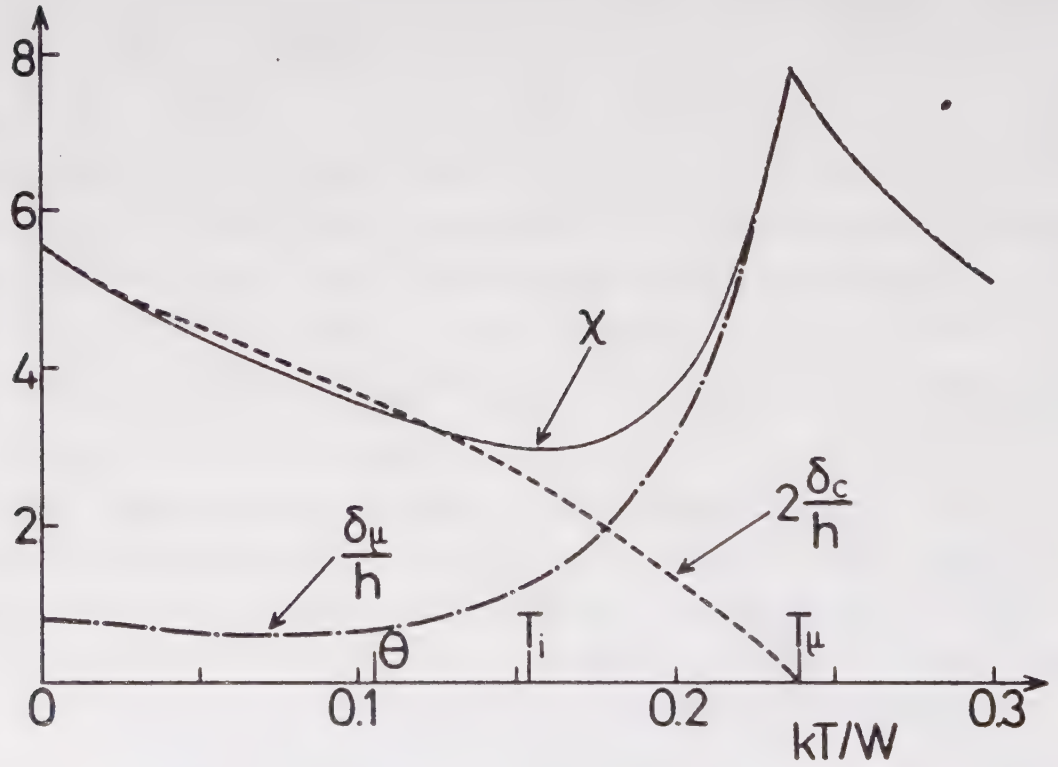


Fig. 6 : Dépendance thermique de la susceptibilité magnétique χ, et des fonctions de réponse partielles $\frac{\delta\mu}{h}$ et $\frac{\delta c}{h}$, pour U/W = 1,5.

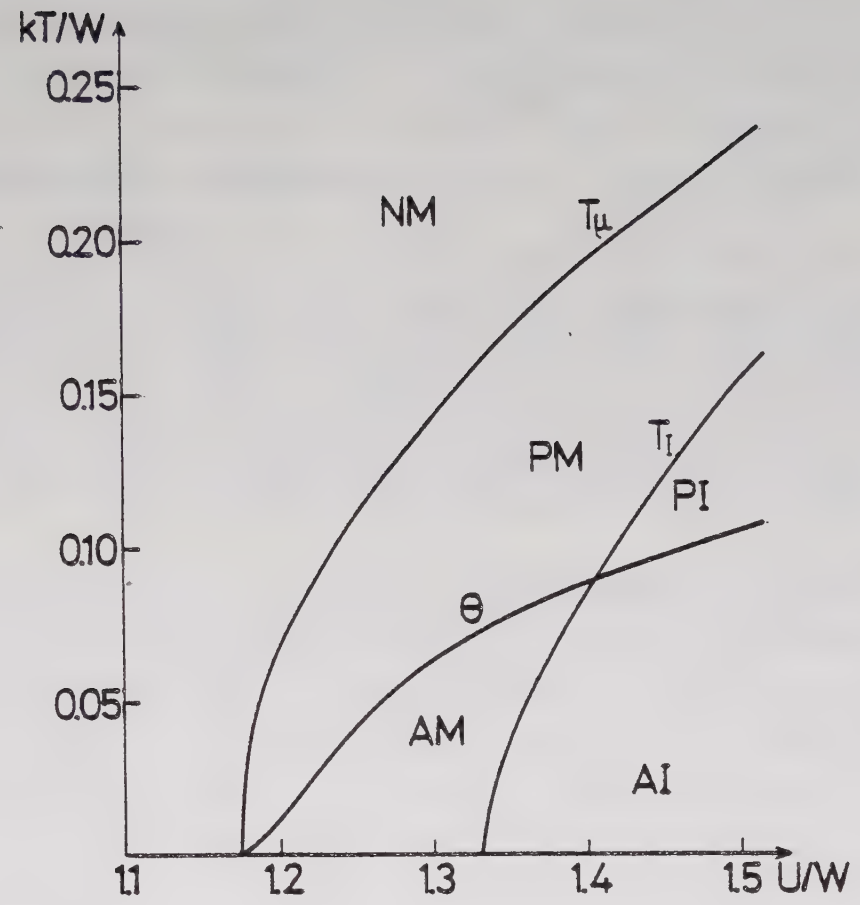


Fig. 7 : Diagramme de phase dans l'approximation du champ moyen.

NM métal normal
PM métal paramagnétique
AM métal antiferromagnétique
PI isolant paramagnétique
AI isolant antiferromagnétique

La ligne décrivant la transition antiferromagnétique (θ) tend asymptotiquement vers T = 0 pour les grandes valeurs de U/W.

concentration" $\frac{\delta c}{h}(T)$ et la "susceptibilité de moment" $\frac{\delta \mu}{h}(T)$ dont la variation de l'importance relative permet de qualifier la susceptibilité comme étant plutôt de Curie, ou de Pauli. Plus précisément, la "susceptibilité de concentration" peut s'écrire

$$\frac{\delta c}{h}(T) = \frac{C(T)}{k\left[T + T_c(T)\right]}$$

où le terme kT au dénominateur provient du terme d'entropie de moments dans le coefficient γ. C(T) et $T_c(T)$ ressemblent respectivement à une constante de Curie et à une température de Curie effectives. Cette formulation permet d'obtenir une estimation de la température d'ordre antiferromagnétique, en résolvant $\theta = T_c(\theta)$. Notre modèle, qui a toujours négligé la périodicité du réseau antiferromagnétique des moments localisés n'est donc strictement valide que pour $T > \theta$.

Nous avons représenté, sur la figure 5, la variation en température de la susceptibilité χ pour différentes valeurs de U/W ; la variation thermique associée de l'amplitude du moment magnétique local apparaissant sur la figure 1b, où l'on voit qu'il peut apparaître jusqu'à trois températures caractéristiques : la température d'ordre antiferromagnétique θ, la température de transition métal-isolant T_I, et la température T_μ de disparition des moments magnétiques localisés. On s'attend à ce que la susceptibilité subisse une légère singularité à T_N, c'est pourquoi, sur la figure 5, nous avons supposé χ constant en dessous de la température de Néel. Comme on le voit par exemple pour $\frac{U}{W} = 1{,}5$ (figure 6), la susceptibilité, comme l'amplitude du moment localisé (figure 3b), ne montre aucune singularité visible à la transition métal-isolant contrairement à la prédiction de la théorie de Brikman-Rice-Gutzwiller [12]. Par contre on note un maximum anguleux à T_μ, qui est d'autant plus prononcé que $\frac{U}{W}$ est grand, et qui reflète la proximité de l'anomalie de Stoner. Comme pour le cas T = 0, on peut extraire les contributions $\frac{\delta c}{h}$ et $\frac{\delta \mu}{h}$ à la susceptibilité totale. C'est ce que nous avons fait pour $U/W = 1{,}5$ (figure 6) où l'on voit que, au fur et à mesure que la température croit, la susceptibilité passe continuement d'un comportement majoritairement de type Curie, à un comportement Pauli renforcé strict. Toutes les potentialités du modèle apparaissent sur le diagramme de phase de la figure (7), qui ressemble à celui obtenu par d'autres auteurs. Cyrot et Lacour-Gayet [1b] ont obtenu la température d'ordre antiferromagnétique en comparant le grand potentiel d'un système ordonné (antiferromagnétique planaire sur un réseau cubique face centrée), au grand potentiel d'un système désordonné similaire au

nôtre. De Marco et al [13] ont introduit une généralisation de la CPA qui prend en compte l'ordre à courte distance. Il est certain que ces deux méthodes, qui contrairement à la nôtre tiennent compte de la géométrie du réseau, décrivent plus correctement la ligne de transition antiferromagnétique. En particulier l'existence de la phase métal antiferromagnétique dépend étroitement de "l'absence de "nesting"" de la surface de Fermi, donc de la symétrie du réseau.

On peut chercher à comparer les prédictions de ce modèle à l'expérience. Tout d'abord le diagramme de phase montre que, si U/W est très grand, le système aura des moments localisés d'amplitude proche de un, qu'il sera un isolant antiferromagnétique avec une susceptibilité de Curie-Weiss, et que les valeurs calculées des températures de transition T_I et T_μ seront bien supérieures à la température de fusion. Ceci correspond bien au comportement de NiO, pour lequel U/W est de l'ordre de 6 [14]. Pour les systèmes physiques subissant une transition métal isolant, la comparaison avec notre modèle est difficile car comme le cas de VO_2, plusieurs bandes se chevauchent au niveau de Fermi et la transition est associée à une distortion de réseau qui la rend du premier ordre. Cependant, en phase métallique, la susceptibilité magnétique est supérieure à une simple susceptibilité de Pauli (le renforcement pour VO_2 est de l'ordre de 6, avec les paramètres de notre modèle exposé au chapitre II), et varie de façon notable en température. D'autres systèmes, comme $Ni\ S_{2-x}\ S_{ex}$ [15] subissent une transition métal isolant : des moments localisés y ont été identifiés, par résonnance magnétique nucléaire et en spectroscopie Mossbauer, et il possède même une phase antiferromagnétique métallique. Cependant l'interprétation quantitative est compliquée par le fait que c'est un alliage. Signalons enfin que la susceptibilité magnétique de fines particules de Vanadium [16] a été récemment interprétée comme étant la somme d'une susceptibilité de volume ayant un comportement de Pauli, et d'une susceptibilité de surface de type Curie, attribuée à des moments magnétiques localisés créés par les corrélations électroniques, qui sont plus efficaces en surface. En effet la largeur de bande y est réduite et corrélativement le rapport $\frac{U}{W}$ augmenté à cause d'une réduction du nombre de sites plus proches voisins.

Il reste cependant le fait que la transition de disparition de moments localisés n'a jamais été observée, et que notre modèle prédit qu'elle doit être signalée par un maximum anguleux de susceptibilité assez analogue à

celui apparaissant à la transition verre de spins, qui n'aurait pu qu'attirer l'attention des expérimentateurs. Ceci jette un doute sur l'existence même de la transition de disparition de moment, qui, comme nous l'avons montré aux paragraphes I1 et I2, est une conséquence de l'approximation du champ moyen qui prédit la coalescence d'une infinité de points selle en un point unique à cette transition. Il faut noter qu'en ce point, l'entropie de champ d'échange par site saute de Log2 à zéro, ce qui est manifestement aphysique. Il est donc impérieux de construire une théorie qui prenne en compte les fluctuations du champ d'échange de façon autocohérente.

IV - CONCLUSION

Nous avons montré dans ce chapitre que le formalisme de l'intégrale fonctionnelle, manipulé correctement dans l'approximation du champ moyen statique, se prête à une description satisfaisante de l'état d'équilibre du système de Hubbard à un électron par atome, et à une évaluation thermodynamique de la susceptibilité magnétique. Notre résultat important est que cette dernière passe continuement d'un régime de type Pauli à un régime de type Curie-Weiss, et donc que la divergence de Stoner, ou celle prédite par d'autres modèles [12] à la transition métal-isolant n'existent pas. Bien qu'elle soit due à une compétition entre un effet d'électrons itinérants (susceptibilité de moment) et un effet d'électrons localisés (susceptibilité de concentration), la réponse magnétique ne peut s'écrire comme une somme d'une susceptibilité de Pauli et d'une susceptibilité de Curie-Weiss. Notre formalisme, bien qu'il soit fondé sur une approximation de sites indépendants (les champs d'échange sur des sites différents sont statiquement indépendants), permet de retrouver, dans la limite atomique, le super échange d'Anderson, grace à l'introduction du potentiel autocohérent qui décrit l'interaction moyenne entre sites. En phase isolante, la dépendance en température de la susceptibilité de Curie provient de la dégénérescence des points selles définissant l'approximation du champ moyen, et n'est donc pas déduite d'un modèle d'Ising équivalent dont l'intégrale d'échange aurait été obtenue à partir des caractéristiques CPA de l'état d'équilibre [17]. Cependant c'est cette particularité de l'approximation du champ moyen qui implique l'existence de la transition de disparition des moments magnétiques locaux, et de l'anomalie de susceptibilité qui y est associée. Il est probable que la prise en compte des fluctuations du champ d'échange devrait faire disparaître ces deux artefacts. C'est ce que nous allons d'ailleurs montrer dans le chapitre suivant.

REFERENCES

1 a)M.Cyrot,Phys.Rev.Lett.25,871 (1970)
b)M.Cyrot,Phys.Lett.37,189 (1971)
c)M.Cyrot,J.Phys.(France),33,125 (1972)
d)P.Lacour-Gayet et M.Cyrot.J.de Phys.C7,400 (1974)

2 D.Sherrington,S.Kirkpatrick.Phys.Rev.Lett.35,1792 (1975)
D.S.Thouless,P.W.Anderson,R.G.Palmer.Phil.Mag.35,1792 (1977)
De nombreux points de vue différents peuvent être trouvés dans "La Matière mal condensée".Les Houches 1978,édité par R.Balian, R.Meynard et G.Toulouse.North Holland (1979)
La Transition du troisième ordre est étudiée dans
G.Toulouse,G.Gabay,T.C.Lubensky,J.Vannimenus,J.de Phys.43,L109 (1982)

3 Y.Nagaoka,Phys.Rev 147,392 (1965)

4 P.Soven Phys.Rev.156,809 (1967)

5 B.Velicky,S.Kirkpatrick,H.Ehrenreich.Phys.Rev.175,7'è (1968)

6 F.Ducastelle,F.Gautier,J.Phys.F 6,2039 (1976)

7 On trouvera un exposé clair dans les premières pages de "Quantum Theory of many particules systems".A.Fetter and J.Walecka Mc Graw-Hill (1971)

8 S.R.Wadia.Phys.Lett.93B,403 (1980)

9 Economou,"Green's Functions in Quantum Physics",Springer Verlag (1979)

10 H.Hasegawa(J.Phys.Soc.Jap.46,1504 (1979))étudie le ferromagnétisme itinérant avec un modèle analogue au notre.Il oublie cependant dans Ω le terme de dégenerescence $\log g(p)$. μ_+ et μ_- sont alors définis comme rendant stationnaire Ω,alors que la concentration c est choisie comme $c=\left[1+e^{\beta(\Delta F_+ - \Delta F_-)}\right]^{-1}$ où $\Delta F_{+(-)}$ est l'excès de grand potentiel dû à la spécification du champ d'échange $\mu_{+(-)}$ sur un site.On montre facilement que cette règle d'autocoherence postulée est identique à la relation (41)

11 F.Brouers,F.Ducastelle,G.Tréglia,M.Brauwers,J.Ginier,J.de Phys.37, C4-207 (1976)

12 W.F.Brinkman,T.M.Rice,Phys.REv.B2,4302 (1970)
T.M.Rice,W.F.Brinkman,in Critical Phenomena in Alloys,Magnets and Superconductors,p593,Mc.Graw-Hill (1971).R.Mills,E.Ascher and B.Jaffee editors.

13 R.De Marco,E.N.Economou,D.C.Licciardello,Sol.St.Comm.21,687 (1977)

14 F.Mattheiss,Phys.Rev.B5,306 (1972)

15 F.Gautier,G.Krill,M.L.Lapierre,P.Panissod,C.Robert,G.Czjzek,J.Fink, H.Schmidt.Phys.Lett.53A,31 (1975)

16 D.R.Grempel,S.C.Ying.Phys.Rev.Lett.45,1018 (1980)

17 P.Lacour-Gayet.Thèse de doctorat d'état,Université Paris-Sud,(1974), non publiée.

IV

LE ROLE DES FLUCTUATIONS DANS LA THERMODYNAMIQUE DU MODELE DE HUBBARD: UNE APPROCHE FONCTIONNELLE

LE ROLE DES FLUCTUATIONS DANS LA THERMODYNAMIQUE DU MODELE DE HUBBARD UNE APPROCHE FONCTIONNELLE

I - INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'approximation du champ moyen prédisait, pour une bande demi remplie, l'apparition de deux transitions de phase : la transition de formation de moments localisés, et la transition associée à l'ouverture d'une bande d'énergies interdites autour du niveau de Fermi. La susceptibilité magnétique, quoique continue à ces deux transitions, présentait, pour une valeur de l'interaction U fixée, un maximum anguleux à la température critique de disparition de moments, qui n'a jamais été observé expérimentalement. Cette contradiction entre théorie et expérience nous a mené à suspecter que cette dernière transition ne devait être qu'un artefact créé par l'approximation du champ moyen. Dans ce chapitre, nous montrons que le formalisme de l'intégrale fonctionnelle permet, toujours dans le contexte de l'approximation statique, de prendre en compte les fluctuations du champ d'échange et leur effet sur les caractéristiques de l'état de base et sur le comportement de la susceptibilité magnétique. Cette approche, qui traite les fluctuations de manière classique, prédit, à température finie, la disparition des deux transitions de phases. Plus précisément, pour des valeurs de U suffisamment élevées, le système électronique passe continuement, lorsque la température croit, d'un régime de quasi-moments localisés à un régime itinérant de fluctuations de spin. Ce changement de régime se produit autour d'une température T_f qui, comme dans le problème de Kondo, n'est pas une température de transition. Du point de vue de la conductivité, T_f sépare aussi le domaine basse température où le système est quasi isolant (apparition d'une bande d'énergie de mobilité nulle autour du niveau de Fermi), du domaine haute température où le système est un mauvais métal.

On trouve dans la littérature deux voies prometteuses pour traiter les fluctuations de champ d'échange. La première consiste à tenir compte explicitement de la dynamique dans le temps imaginaire. Nous la discuterons en détail dans le chapitre VI. Pour les petites valeurs de U, on obtient la théorie des paramagnons[1] qui malheureusement ne permet pas d'éviter l'ano-

malie de Stoner. Le traitement valide pour l'ensemble des valeurs de U conduit soit à l'approximation dite RPA prime [2], soit à une méthode de type instantons[3]. Toutes deux introduisent une structure électronique effective que l'on ne sait pas déduire d'une manière autocohérente des paramètres de l'hamiltonien de Hubbard. La seconde méthode, introduite par Hubbard [4] et Hasegawa [5], tout en conservant l'approximation statique, prend en compte les excitations de plus basse énergie du système, qui sont les fluctuations locales du champ d'échange. Le paramètre d'ordre du système électronique devient une fonction : la densité de probabilité du champ d'échange sur un site. En restant dans le cadre du formalisme de l'intégrale fonctionnelle, et de l'approximation du potentiel autocohérent nous donnerons à cette méthode un statut thermodynamique rigoureux, et montrerons comment en déduire l'ensemble des réponses linéaires statiques, qui dépendront toutes d'un même noyau intégral. Cette formulation rigoureuse présente l'avantage de montrer explicitement que, contrairement à ce qu'il apparaît en champ moyen, la distribution de champ d'échange diffère de celle de l'aimantation locale [6].

Le plan de ce chapitre est le suivant. Nous donnons, dans la partie II, une première estimation de l'excès de grand potentiel associé à une fluctuation locale de champ d'échange et de Coulomb. Dans la partie III, on obtient la distribution optimale de probabilité de champ d'échange à partir d'arguments purement thermodynamiques, et les conséquences de l'introduction des fluctuations sur les caractéristiques de l'état d'équilibre sont discutées à partir de quelques résultats numériques. On calcule en partie IV la susceptibilité magnétique en terme de dérivées fonctionnelles du grand potentiel par rapport à la probabilité de champ d'échange $p(\mu)$. La partie V est consacrée à la comparaison entre les distributions de champ d'échange et d'aimantation locale, et fournit un certain nombre de règle de somme. On évalue, en partie VI, la chaleur spécifique et la réponse du système à une variation de son potentiel chimique. Les résultats numériques relatifs aux différentes fonctions de réponses sont regroupés et discutés dans la partie VII. Enfin l'ensemble des résultats est résumé et commenté dans la conclusion.

II - ESTIMATION DU ROLE DES FLUCTUATIONS

Dans l'approximation statique, la fonction de partition de l'hamiltonien de Hubbard $H = H_0 + U \sum_i m_{i\uparrow} m_{i\downarrow} - h \sum_i (m_{i\uparrow} - m_{i\downarrow})$

(où H_0 décrit la bande électronique en absence d'interaction) s'écrit sous la forme intégrale

$$Z = \int \prod_i (d\mu_i\, d\nu_i)\, e^{-\beta \sum_i \frac{U}{4}(\mu_i^2+\nu_i^2)}\, \mathrm{tr}\, e^{-\beta\left[H_0 - \sum'_{i,\sigma}\left\{\left[\frac{U}{2}\mu_i+h\right]\sigma - i\nu_i\right\} n_{i\sigma}\right.} \qquad (1)$$

La méthode que nous avons utilisée dans le chapitre III pour obtenir le diagramme de phase consistait à approximer cette fonction de partition par la valeur stationnaire de l'intégrande, multipliée par son facteur de dégénérescence g. La haute dégénérescence des équations du champ moyen nous a alors conduit à exprimer la fonction de partition Z_{CM}, dans l'approximation du champ moyen, comme

$$Z_{CM} = g_p\, e^{\ll -\beta \frac{U}{4}\sum_i \mu_i^2 + \mathrm{Log.tr.exp}-\beta\left[H_0 - \sum_i \left(\frac{U}{2}\mu_i+h\right)(n_i\uparrow - n_i\downarrow)\right]\gg} \qquad (2)$$

où la contribution du champ de Coulomb a disparu au prix d'une translation de l'échelle des énergies, et où g_p est le nombre de points selle équivalents. La distribution de probabilité est choisie binaire. Cette méthode sélectionne la configuration la plus probable des champs locaux d'échange μ_i et de Coulomb ν_i, et reste valide tant que les configurations de plus haute énergie ne contribuent pas à l'intégrale (1), c'est-à-dire tant que l'énergie des états excités est plus grande que kT.

Pour tenir compte de l'effet des fluctuations, nous posons, dans l'esprit de l'approximation du potentiel autocohérent, que les fluctuations des champs sur des sites différents sont décorrelées et possèdent le même spectre. On peut alors écrire la fonction de partition (1) comme

$$Z = e^{-\beta\Omega_0} \prod_i \int d\mu_i\, d\nu_i\, e^{-\beta V(\mu_i,\nu_i)} \qquad (3)$$

où le grand potentiel moyen Ω_0 défini par

$$e^{-\beta\Omega_0} = Z_{CM} / g_p \qquad (4)$$

est, au facteur de dégénérescence près, celui obtenu dans l'approximation du champ moyen et où $V(\mu_i, \nu_i)$ est l'excès de grand potentiel créé par une fluctuation unique (μ_i, ν_i) spécifiée des champs sur le site i, noyée dans le milieu effectif CPA. Les intégrales, dans la formule (3) doivent être effectuée sur un contour choisi conformément aux prescriptions de la méthode

du col. Elles définissent un facteur de dégénérescence "habillé de fluctuations".

Dans le cas où le potentiel d'interaction U est petit et en absence de champ magnétique, le milieu effectif est défini par $\mu_0 = 0$ et $\nu_0 = -i$ (absence de moments magnétiques localisés). Considérons alors, sur le site 0, un écart des champs par rapport à leurs valeurs moyennes (μ_0, ν_0). Nous choisissons $\mu = \mu_1$ réel, et $\nu = -i + q_1$ où q_1 est réel de façon à laisser stationnaire la phase de l'intégrande de (1). La matrice de diffusion, sur le site 0, des électrons de spin ↑ s'écrit, au deuxième ordre en perturbation :

$$t_\uparrow = -\frac{U}{2}(\mu_1 + i q_1)\left[1 - \frac{U}{2}(\mu_1 + i q_1) F_0\right]$$

avec

$$F_0 = \frac{1}{N} \operatorname{tr} G_0 \qquad \text{et} \qquad G_0(z) = \frac{1}{z - H_0}$$

La fonction de Green électronique, en présence de la fluctuation devient

$$G_\uparrow = G_0 + G_0 |0\rangle t_\uparrow \langle 0| G_0$$

et sa trace $F = \sum_\sigma \frac{1}{N} \operatorname{tr} G_\sigma$ s'écrit, en utilisant la relation $\frac{1}{N} \operatorname{tr} |G_0(z)|^2 = -\frac{d F_0(z)}{dz}$

$$F = F_\uparrow + F_\downarrow = 2F_0 - \frac{1}{N} \frac{dF_0}{dz}\left\{ -iU q_1 + \frac{U^2}{2}\left[\mu_1^2 - q_1^2\right] F_0 \right\}$$

La densité d'états $\rho(E)$, associée à l'hamiltonien non hermitique qui décrit le système, doit être définie par

$$\rho(E) = \frac{-1}{2i\pi}\left[F(E + i0) - F(E - i0) \right] \tag{5}$$

Cette quantité, qui est complexe, s'identifie au prolongement analytique, pour un hamiltonien non hermitique, de la fonction $\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} F(E + i0)$ qui définit la densité d'états réelle associée à un hamiltonien conventionnel. L'énergie d'excès $V(\mu_1, \nu_1)$ créé par la fluctuation reste cependant réelle :

$$V(\mu_1, q_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E)\left[\rho(E) - \rho_0(E)\right] E\, dE + \frac{U}{4}\left[\mu_1^2 + (-i + q_1)^2\right] - \frac{U}{4}(-i)^2$$

et vaut

$$V(\mu_1, q_1) = \left(\frac{U}{4} - A\frac{U^2}{2}\right)\mu_1^2 + \left(\frac{U}{4} + A\frac{U^2}{2}\right) q_1^2 \tag{6}$$

où $A = \frac{1}{2\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{0} F_0^2\, dE$ est une quantité positive.

L'intégrale gaussienne dans la fonction de partition (3) est alors triviale. L'expression (6) montre que

i) dans l'approximation quadratique, les fluctuations des deux champs sont découplées

ii) l'énergie d'une fluctuation de champ de Coulomb est toujours positive et croit avec U

iii) l'énergie d'une fluctuation d'échange est beaucoup plus petite, décroit avec U, jusqu'à s'annuler pour $U_c = \frac{1}{2A}$, qui est la valeur critique associée à l'apparition de moments localisés.

Ce résultat justifie le fait de négliger, dans le cas d'une bande demi-remplie, les fluctuations de champ de Coulomb. C'est ce que nous ferons dans tout le reste du chapitre. Il est important de noter que la méthode du col exige de considérer des fluctuations de champ de Coulomb de la forme $-i + q_1$, avec q_1 réel, qui ne peuvent pas s'identifier au produit de i et d'une fluctuation réelle de charge. En conséquence toute observable (comme la densité d'état) doit être définie comme le prolongement analytique de la forme fonctionnelle qu'elle prend pour un hamiltonien hermitien [7].

Si U est supérieur à U_c, la valeur en champ moyen du champ d'échange est $\mp \mu_0$ (existence de moments localisés). On peut alors calculer dans le formalisme CPA le grand potentiel d'excès $V(\mu)$ dû à la présence d'un champ d'échange μ différent de $\mp \mu_0$, en utilisant la méthode de perturbation due à Ducastelle et Gautier [8] (voir l'annexe II). On trouve que $V(\mu)$ a la forme d'un potentiel symétrique en double puit, dont les minima correspondent à $\mu = \bar{+} \mu_0$, et que l'on peut caractériser par la hauteur Δ de la barrière d'énergie séparant ces deux minima. Manifestement l'approximation du champ moyen n'est justifiée que pour des températures inférieures à T_f où T_f vaut Δ/k. Pour T supérieur T_f, la notion même de moment localisée n'a plus aucun sens. Notons que, dans la mesure où V dépend de la température, la température de fluctuation T_f en dépend aussi.

Pour avoir une estimation de T_f, il faut spécifier les caractéristiques de la bande non perturbée. Nous avons choisi, comme dans le chapitre III, de spécifier la fonction de Green par une densité d'état semi-elliptique :

$$\rho_0(E) = \frac{2}{\pi W^2}\left(W^2 - E^2\right)^{1/2} \quad \text{si } |E| < W$$

$$\rho_0(E) = 0 \quad \text{sinon}$$

avec

$$F_0(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho_0(u)}{z-u}\, du$$

Pour U/W = 1,5, nous trouvons $kT_f(T) = 0{,}05\ W$, ce qui signifie que les fluctuations de champ d'échange jouent un rôle important à des températures bien inférieures à la température de Néel ($\theta = 0{,}105\ W/k$), à la température de transition métal isolant ($T_I = 0{,}155\ W/k$), et la température de disparition moments ($T_\mu = 0{,}24\ W/k$), obtenues par le traitement champ moyen. Ceci montre que l'existence même de T_μ et de l'anomalie de susceptibilité qui lui est associée peut être remise en question.

Hubbard [4] a rencontré un problème similaire dans son étude du magnétisme du fer : la théorie champ moyen (Stoner) prédit une température de disparition des moments magnétiques locaux $T_{Stoner} \sim 20.000$ K, bien supérieure à la température de Curie expérimentale $T_c \sim 900$ K. Pour résoudre ce paradoxe, il a pris en compte les excitations de plus basse énergie du système, qui sont associées à des désorientations du champ d'échange local, et non à des excitations d'électrons vers les états électroniques innoccupés. Nous allons construire, dans ce qui suit, une théorie autocohérente fondée sur cette remarque.

III - CONFIGURATION D'EQUILIBRE DU CHAMP D'ECHANGE EN PRESENCE DE FLUCTUATIONS

a) Théorie

Les arguments développés dans la partie II ont montré qu'il est nécessaire de caractériser la distribution de champ d'échange sur un site par une densité de probabilité $p(\mu)$ qui, a haute température, n'a aucune raison de rester binaire. Dans le formalisme CPA, s'étant donné $p(\mu)$, on peut calculer

i) les self énergie $\Sigma_\sigma(z)$ en résolvant l'équation de Soven [9]

$$\int p(\mu)\, \frac{\left(-\frac{U}{2}\mu - h\right)\sigma - \Sigma'_\sigma}{1+\left[\left(\frac{U}{2}\mu+h\right)\sigma+\Sigma'_\sigma\right]F_\sigma}\, d\mu = 0 \qquad (7)$$

avec $$F_\sigma(z) = F_0\left(z - \Sigma'_\sigma(z)\right)$$

ii) le grand potentiel Ω_0 comme nous l'avons fait dans le chapitre III.

iii) la variation $V(\mu_1)$ du grand potentiel due à la spécification de la valeur du champ d'échange μ_1 sur un site.

Manifestement, Σ_σ, Ω_0 et V dépendent de la densité de probabilité $p(\mu)$. Cependant les self-énergies Σ_σ solutions de (7) ne dépendent pas de la norme $\lambda = \int p(\mu)\, d\mu$ de la probabilité $p(\mu)$; il en est donc de même pour Ω_0 et $V(\mu_1)$

Hubbard [4], puis Hasegawa [5], ont posé, de façon tout à fait heuristique, que la densité de probabilité de champ d'échange vérifie

$$\tilde{p}(\mu_1) = \frac{e^{-\beta V(\mu_1)}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta V(\mu)}\, d\mu} \qquad (8)$$

ce qui impose que $\tilde{p}(\mu_1)$ doit être égal à la probabilité normalisée $p^*(\mu_1)$

$p^*(\mu_1) = \frac{p(\mu_1)}{\int p(\mu_1)\, d\mu_1}$ (9) qui a été utilisée pour définir $V(\mu)$.

Nous allons montrer que la solution de l'équation fonctionnelle

$$p^* = \tilde{p}(p) \qquad (10)$$

minimise effectivement le grand potentiel Ω_T, du système (qui tient compte de la contribution des fluctuations découplées du champ d'échange).

La fonction de partition (3), s'écrit, en absence de fluctuations de champ de Coulomb :

$$Z = e^{-\beta\Omega_0} \prod_i \int e^{-\beta V(\mu_i)} d\mu_i$$

où Ω_0 est le grand potentiel du milieu effectif électronique défini par la probabilité $p(\mu)$ variationnelle. Le grand potentiel total devient

$$\Omega_T = \Omega_0 - NkT \log \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta V(\mu)} d\mu \qquad (11)$$

et la fonction densité de probabilité optimale doit vérifier

$$\frac{\delta \Omega_T}{\delta p(\mu)} = 0 \qquad (12)$$

Nous avons déjà souligné que Ω_0 et V ne dépendent pas de la norme λ de p, c'est-à-dire que ces deux quantités sont des fonctionnelles homogènes de degré 0 en p. Elles vérifient donc les identités d'Euler, que nous n'écrivons que pour Ω_0 :

$$\int p(\mu_1) \frac{\delta \Omega_0}{\delta p(\mu_1)} d\mu_1 = 0$$

$$\int p(\mu_1) \frac{\delta^2 \Omega_0}{\delta p(\mu_1) \delta p(\mu_2)} d\mu_1 = -\frac{\delta \Omega_0}{\delta p(\mu_2)} \qquad (13)$$

$$\int p(\mu_1) \frac{\delta^3 \Omega_0}{\delta p(\mu_1) \delta p(\mu_2) \delta p(\mu_3)} d\mu_1 = -2 \frac{\delta^2 \Omega_0}{\delta p(\mu_2) \delta p(\mu_3)}$$

Nous allons tout d'abord exprimer V en terme de dérivée fonctionnelle de Ω_0. A cet effet considérons la situation où chaque site porte sa propre probabilité de champ d'échange normalisé $p_i^*(\mu_i)$. Le grand potentiel moyen de l'alliage, sans la contribution des fluctuations, vaut

$$\Omega_0 = \sum_\sigma^1 \Omega_\sigma + \frac{U}{4} \sum_i^1 \ll \mu_i^2 \gg \qquad (14)$$

où $$\Omega_\sigma = -\frac{1}{\pi} \int f(E)\, \mathrm{Im} \ll T_{ii} \log G(E+i0) \gg dE \qquad (15)$$

Les doubles crochets indiquent une moyenne de configuration. Ducastelle et Gautier [8] (voir l'annexe II) ont introduit le découplage suivant :

$$\ll \mathrm{Tr} \log G_\sigma \gg = \mathrm{Tr} \log G^0_\sigma - \ll \mathrm{Tr} \log \left(1 - S_\sigma G^0_{\sigma,D}\right) \gg \qquad (16)$$
$$- \ll \mathrm{Tr} \log \left(1 - \hat{T}_\sigma G^0_{\sigma,ND}\right) \gg$$

où G^0_σ est la fonction de Green associée à un certain milieu effectif, $G^0_{\sigma,D}$ et $G^0_{\sigma,ND}$ sont respectivement les parties diagonales et non diagonales de G^0_σ en représentation de Wannier, et où

$$S_\sigma = \sum_i{}' \, |i,\sigma\rangle \, s_{i,\sigma} \langle i,\sigma|$$
$$\hat{T}_\sigma = \sum_i{}' \, |i,\sigma\rangle \frac{s_{i,\sigma}}{1 - s_{i,\sigma} \langle i|G^0_\sigma|i\rangle} \langle i,\sigma|$$

S_σ étant le potentiel diffuseur, supposé diagonal, qui définit une réalisation de l'alliage par rapport au milieu moyen décrit par $G_{0,\sigma}$.

Si l'on suppose que tous les sites portent la même densité de probabilité $p^*(\mu)$, si l'on prend pour G^σ_0 les fonctions de Green CPA correspondantes, et si l'on utilise la procédure de découplage correspondante pour évaluer les moyennes, on obtient :

$$\Omega_0 = N \frac{U}{4} \ll \mu^2 \gg - \frac{1}{\pi} \mathrm{Im} \sum_\sigma{}' \left\{ \int g(E) \left[\mathrm{Tr} \log G_{0,\sigma} \right.\right. \qquad (17)$$
$$\left.\left. - N \ll \log \left[1 + \left[\left[\frac{U}{2}\mu + h\right]\sigma + \Sigma'_\sigma\right] F_\sigma\right] \gg dE \right\}$$

En effet le troisième terme de (16) s'annule si G^0_σ est la fonction de Green CPA (voir l'annexe II). On peut utiliser la même méthode pour calculer $V(\mu_1)$: tous les sites portent la même distribution de probabilité $p^*(\mu)$, sauf le site 0 sur lequel règne un champ d'échange spécifié μ_1. L'application des formules (14), (15) et (16), en gardant pour $G_{0,\sigma}$ les fonctions de Green des milieux CPA non perturbés, conduit à

$$\Omega_0 + V(\mu_1) = \frac{N-1}{4} U \ll \mu^2 \gg + \frac{U}{4} \mu_1^2$$
$$- \frac{1}{\pi} \sum_\sigma{}' \mathrm{Im} \int g(E) \left\{ \mathrm{Tr} \log G_{0,\sigma} - (N-1) \ll \log \left[1 + \left(\left(\frac{U}{2}\mu + h\right)\sigma + \Sigma'_\sigma\right) F_\sigma\right] \gg \right\} dE \qquad (18)$$
$$+ \frac{1}{\pi} \sum_\sigma{}' \mathrm{Im} \int g(E) \log \left[1 + \left[\left(\frac{U}{2}\mu_1 + h\right)\sigma + \Sigma'_\sigma\right] F_\sigma\right] dE$$

car, si l'on développe le troisième terme de (16) :

$$\ll \log\left(1 - \hat{T}_\sigma G^0_{\sigma,ND}\right) \gg = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \ll T_r \left(\hat{T}_\sigma G^0_{\sigma,ND}\right)^n \gg$$

on constate que chaque terme s'annule identiquement, du fait que $\ll \hat{T}_\sigma^{0\sigma} \gg$ a des éléments de matrice non nuls uniquement sur le site 0, et que $G^0_{\sigma,ND}$ est par définition non diagonal. La comparaison de (17) et (18) conduit à

$$\left.\begin{aligned} V(\mu_1) &= X(\mu_1) - \int p^*(\mu_1)\, X(\mu_1)\, d\mu_1 \\ \text{avec} \quad X(\mu_1) &= \frac{1}{\pi} \mathrm{Im} \sum_\sigma \int \rho(E) \log\left[1 + \left(\Sigma_\sigma + \left(\frac{U}{2}\mu_1 + h\right)\sigma\right) F_\sigma\right] dE + \frac{U}{4}\mu_1^2 \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Si maintenant l'on étudie la variation du grand potentiel Ω_0 due à une même variation δp^* de la probabilité sur tous les sites, on trouve de même :

$$\delta\Omega_0 = N \int \delta p^*(\mu_1)\, X(\mu_1)\, d\mu_1 \quad (20)$$

Ceci <u>ne signifie pas</u> que $NX(\mu_1)$ est la dérivée fonctionnelle de Ω_0 par rapport à p^*, en effet p^* est contraint à rester normé à 1. Cependant, en tenant compte de la définition

$$p^*(\mu_1) = \frac{p(\mu_1)}{\int p(\mu_1)\, d\mu_1}$$

on obtient

$$\frac{\delta\Omega_0}{\delta p(\mu_1)} = \frac{N}{\int p(\mu) d\mu} \left[X(\mu_1) - \int X(\mu_2)\, p(\mu_2)\, d\mu_2 \right]$$

ce qui permet d'écrire (19) sous la forme, fondamentale pour tout ce qui suit :

$$V(\mu_1) = \frac{\int p(\mu)\, d\mu}{N} \quad \frac{\delta\Omega_0}{\delta p(\mu_1)} \quad (21)$$

Dans ces conditions, la relation de stationnarité (12) devient

$$\frac{\delta \Omega_T}{\delta p(\mu_1)} = \frac{\delta \Omega_0}{\delta p(\mu_1)} + N \int \tilde{p}(\mu_2) \frac{\delta V(\mu_2)}{\delta p(\mu_1)} d\mu_2 = 0 \qquad (22)$$

Or, si l'on dérive fonctionnellement (21)

$$\frac{\delta V(\mu_2)}{\delta p(\mu_1)} = \frac{1}{N} \frac{\delta \Omega_0}{\delta p(\mu_2)} + \frac{\int p(\mu) d\mu}{N} \frac{\delta^2 \Omega_0}{\delta p(\mu_1) \delta p(\mu_2)}$$

et si l'on effectue l'intégrale

$$\int p(\mu_2) \frac{\delta V(\mu_2)}{\delta p(\mu_1)} d\mu_2$$

en utilisant les identités d'Euler (13)

on obtient l'identité

$$\frac{\delta \Omega_0}{\delta p(\mu_1)} + N \int p^*(\mu_2) \frac{\delta V(\mu_2)}{\delta p(\mu_1)} d\mu_2 = 0 \qquad (23)$$

qui, comparée à (22), montre que la probabilité qui vérifie

$$p^*(\mu) = \tilde{p}(\mu)$$

rend effectivement stationnaire le grand potentiel total.

Cette solution de l'équation (22) n'est peut-être pas la solution unique, mais elle satisfait la contrainte physique d'être une densité de probabilité (c'est-à-dire d'être une fonction positive et normée), et elle définit, comme nous le montrerons plus loin en calculant les susceptibilités, un minimum local du grand potentiel Ω_T relativement à toute variation physique de $p(\mu)$.

Remarquons que l'on peut définir un autre grand potentiel variationnel

$$\Omega_V(p^*) = \Omega_0(p^*) + NkT \int p^* \log p^* d\mu \qquad (24)$$

où p^* est alors contraint à vérifier

$$\int p^*(\mu)\, d\mu = 1 \qquad (25)$$

Le premier terme de (24) ressemble à une énergie interne, et le second à une entropie. Si l'on cherche à rendre Ω_v stationnaire, en tenant compte de (25) par l'introduction d'un paramètre de Lagrange, on obtient

$$p^*_{opt}(\mu_1) = \frac{e^{-\frac{\beta}{N}\frac{\delta\Omega_0}{\delta p(\mu_1)}}}{\int e^{-\frac{\beta}{N}\frac{\delta\Omega_0}{\delta p(\mu_1)}}\, d\mu_1} \Big/ p=p^*$$

qui, compte tenu de (25) s'identifie à $p^*_{opt} = \tilde{p}$, avec $\Omega_v\,(p^*_{opt}) = \Omega_T(p^*_{opt})$. Cette autre formulation montre clairement que l'on tient effectivement compte de l'entropie de fluctuation du champ d'échange lorsqu'on définit le grand potentiel total par (11). La relation (24) ressemble d'ailleurs à l'énergie libre, exprimée en champ moyen, d'un modèle d'Ising continu.

On peut être tenté de généraliser la théorie précédente en tenant compte à la fois des fluctuations de champ d'échange et de celles du champ de Coulomb. On rencontre alors des difficultés qui semblent avoir échappé à d'autres auteurs [4, 5]. Ces difficultés proviennent du fait que la transformation de Hubbard-Stratanovich ne traite pas de façon équivalente le champ d'échange et le champ de Coulomb, ce dernier créant un potentiel diffuseur imaginaire :

$$\frac{U}{2}(i\nu)(n_\uparrow + n_\downarrow)$$

En conséquence, bien que la fonction de partition soit réelle, l'intégrand dans l'intégrale fonctionnelle est une quantité complexe. Ceci n'introduit aucune difficulté dans l'approximation du champ moyen, car on donne alors au champ de Coulomb la valeur strictement imaginaire pure

$$\nu = -i\langle n_\uparrow + n_\downarrow \rangle$$

qui rend l'intégrand stationnaire, mais qui se trouve en dehors du chemin d'intégration (ν réel). Si l'on voulait tenir compte des fluctuations du champ de Coulomb autour du point selle, il faudrait correctement choisir la direction de fluctuation dans le plan complexe ; ceci imposerait des valeurs

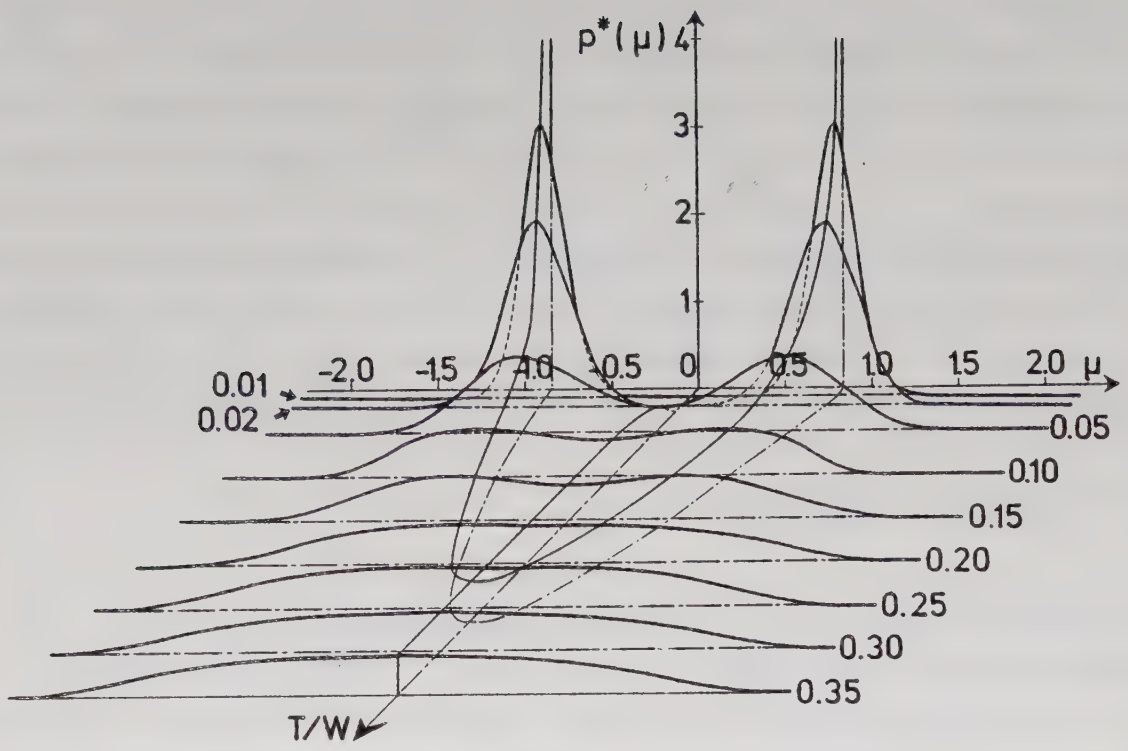


Fig. 1 : Densité de probabilité optimale du champ d'échange p*(μ), à différentes températures, pour $\frac{U}{W} = 1,5$

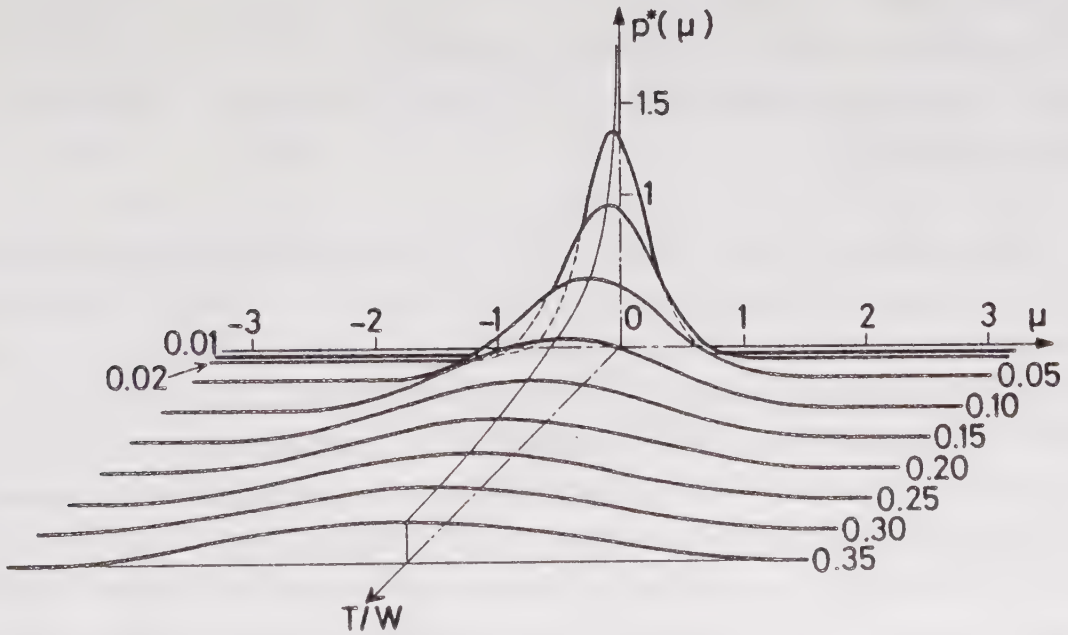


Fig. 2 : Densité de probabilité optimale du champ d'échange p*(μ), à différentes températures, pour $\frac{U}{W} = 0,5$

complexes à l'excès de grand potentiel $V(\mu,\nu)$, et obligerait alors à définir une densité de probabilité $P(\mu,\nu)$ complexe, dont la signification physique, impliquant probablement des notions dynamiques, est loin d'être évidente. Une telle situation a déjà été rencontrée dans l'étude thermodynamique de la métastabilité [7]. Ces difficultés restent présentes si l'on tente d'associer un champ de Coulomb optimal ν à chaque valeur μ du champ d'échange fluctuant. Nous avons rencontré un avant gout de ces difficultés dans notre estimation, au paragraphe II, du coût en énergie d'une fluctuation du champ de Coulomb, où nous avons été menés à définir une densité d'états complexe (formule 5).

b) Résultats numériques

Pour différentes températures, nous avons obtenu, par une méthode d'itération, la densité de probabilité de champ d'échange optimal, en cherchant le point fixe de l'équation (10). La figure 1 donne le résultat de ces calculs, pour une densité d'états non perturbée de forme semi-elliptique, avec $U/W = 1,5$. Nous avons débuté le calcul en introduisant une densité de probabilité initiale constante qui converge, suivant les valeurs de la température, soit vers une courbe plate comme par exemple pour $T = 0,30$ W/k, soit vers une distribution fortement piquée comme celle obtenue pour $T = 0,01$ W/k. Notons que, grace au facteur exponentiel dans (8) et à la forme en double puit symétrique de $V(\mu)$, on retrouve bien, à température nulle, une probabilité $p(\mu)$ qui se réduit à deux distributions de Dirac. C'est la justification détaillée de l'approximation binaire utilisée au chapitre précédent.

La température de fluctuation $T_f = 0,055$ W/k sépare bien deux régimes : un régime de basse température où la densité de probabilité est fortement piquée aux valeurs les plus probables du champ d'échange $\mp \mu_0$, et un régime de haute température où l'apparition du champ d'échange $\mp \mu_0$ est à peine plus probable que celle d'un champ nul. Dans le premier régime, l'approximation binaire reste approximativement correcte, dans le second elle perd toute validité, le système étant alors caractérisé par tout son spectre de fluctuations. On remarque que la valeur la plus probable du champ d'échange s'annule à la température renormalisée T^*_μ, qui est très proche de celle, T_μ, obtenue dans l'approximation du champ moyen. Ce changement de forme de la probabilité $p(\mu)$, qui a lieu à la température T^*_μ n'est cependant associé à aucune singularité des propriétés physiques du système. C'est la température T_f, de l'ordre de $T^*_\mu/5$, qui sépare le régime dans lequel on

pourrait identifier expérimentalement, par exemple par une expérience de diffusion de neutrons polarisés ou de résonnance magnétique, des moments magnétiques localisés, du régime de fluctuation de spin où ces moments ont disparu.

Nous avons de même calculé la probabilité de champ d'échange $p(\mu)$ pour $U/W = 0,5$, valeur qui correspondent, en champ moyen, à une situation de métal normal. Comme on le voit sur la figure 2, la probabilité, qui a $T = 0$, est une distribution de Dirac centrée à $\mu = 0$, s'élargit quand la température croit, ce qui montre que pour $\frac{U}{W} < x_\mu$ le système n'est plus, à température finie, un métal normal à cause de l'excitation thermique des fluctuations de champ d'échange.

L'importance de ces résultats, du point de vue de leur influence sur la transition métal-isolant, apparaît si l'on considère la variation thermique de la densité d'états électronique. Pour $U/W = 1,5$ (figure 3), il existe, à température nulle, une bande d'énergie interdite. Cependant, dès que la température est non nulle, la densité d'états au niveau de Fermi est finie. Cela est dû au fait qu'il y a alors une probabilité non nulle de trouver un champ d'échange nul. La transition isolant-métal n'est donc pas due à la disparition d'une bande interdite d'énergie, mais plutôt à celle d'une bande de mobilité nulle. Pour décrire ce phénomène, nous avons porté, sur la figure 3, les seuils de mobilité obtenus à partir du critère de localisation de Economou et Cohen [10]. A basse température, on obtient quatre énergies critiques : les états de très basse ou très grande énergie sont localisés, ainsi que ceux qui sont proches du niveau de Fermi. A haute température, ces derniers deviennent délocalisés, et le système électronique devient métallique.

Pour $U/W = 0,5$, les courbes de densité d'état (figure 4) montrent que le système reste métallique à toute température ; la largeur effective de la bande croit légèrement avec la température à cause de l'étalement de la probabilité de champ d'échange. Pour étudier l'influence de la forme de la densité d'états non perturbée, nous avons effectué le même calcul en partant d'une densité d'états non perturbée ayant un minimum au niveau de Fermi :

$$\rho_0(E) = \frac{1}{W^5}\left(\frac{8}{5} - \frac{4b}{3}\right)^{-1}\left[\left(W^4 - E^4\right) + b\,W^2\left(E^2 - W^2\right)\right] \text{ pour } |E| < W$$

$$\rho_0(E) = 0 \qquad \text{sinon}$$

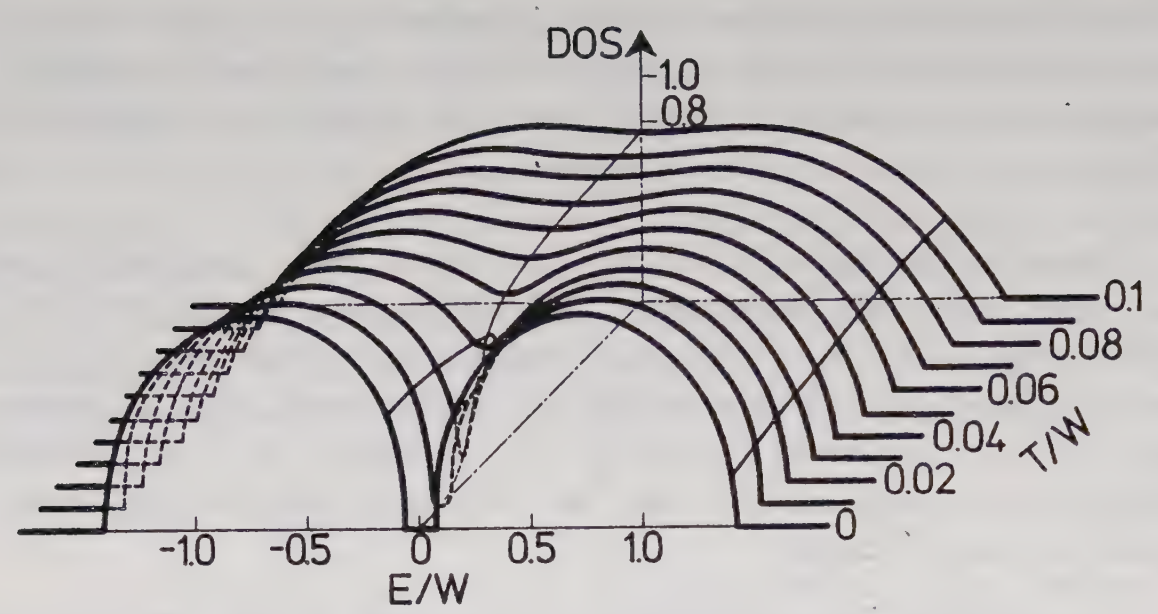


Fig. 3 : Densité d'états électronique (DOS), à différentes températures réduites, pour $\frac{U}{W} = 1,5$, la densité d'état du système non perturbée étant semi-elliptique. Les traits pleins transversaux définissent le niveau de Fermi (E/W = 0), et les seuils de mobilité.

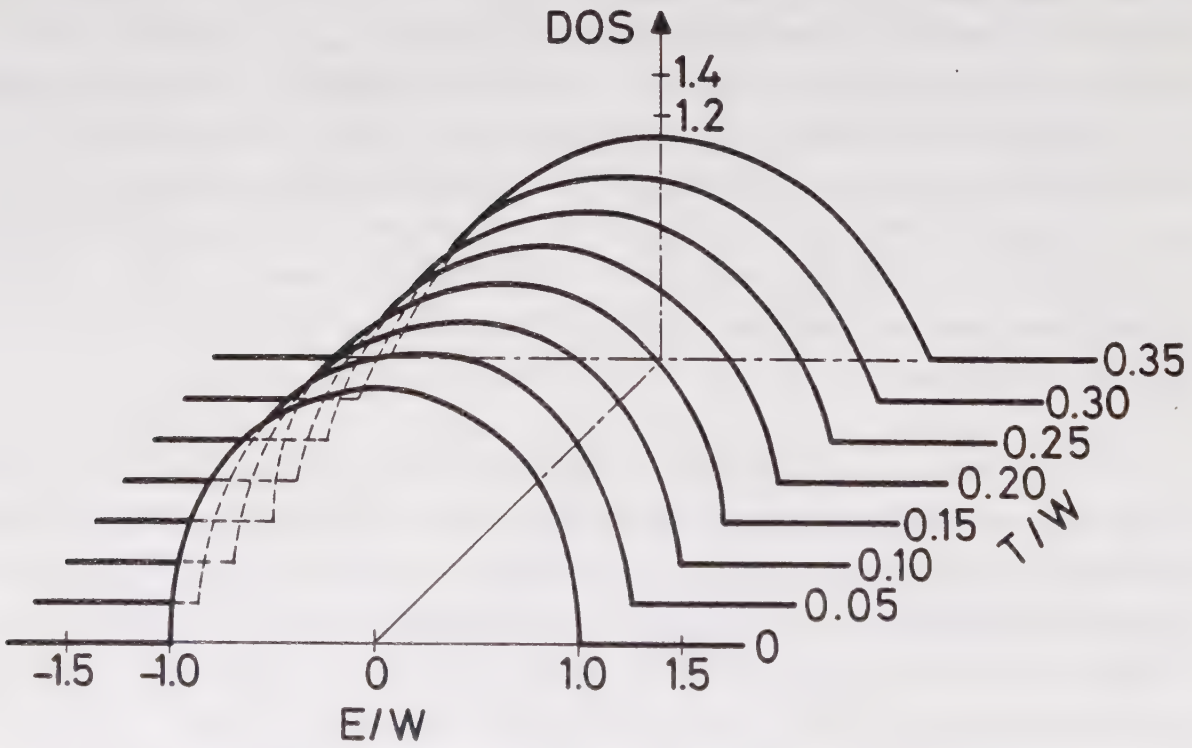


Fig. 4 : Densité d'états électronique (DOS), à différentes températures réduites, pour $\frac{U}{W} = 0,5$, la densité d'état du système non perturbée étant semi-elliptique.

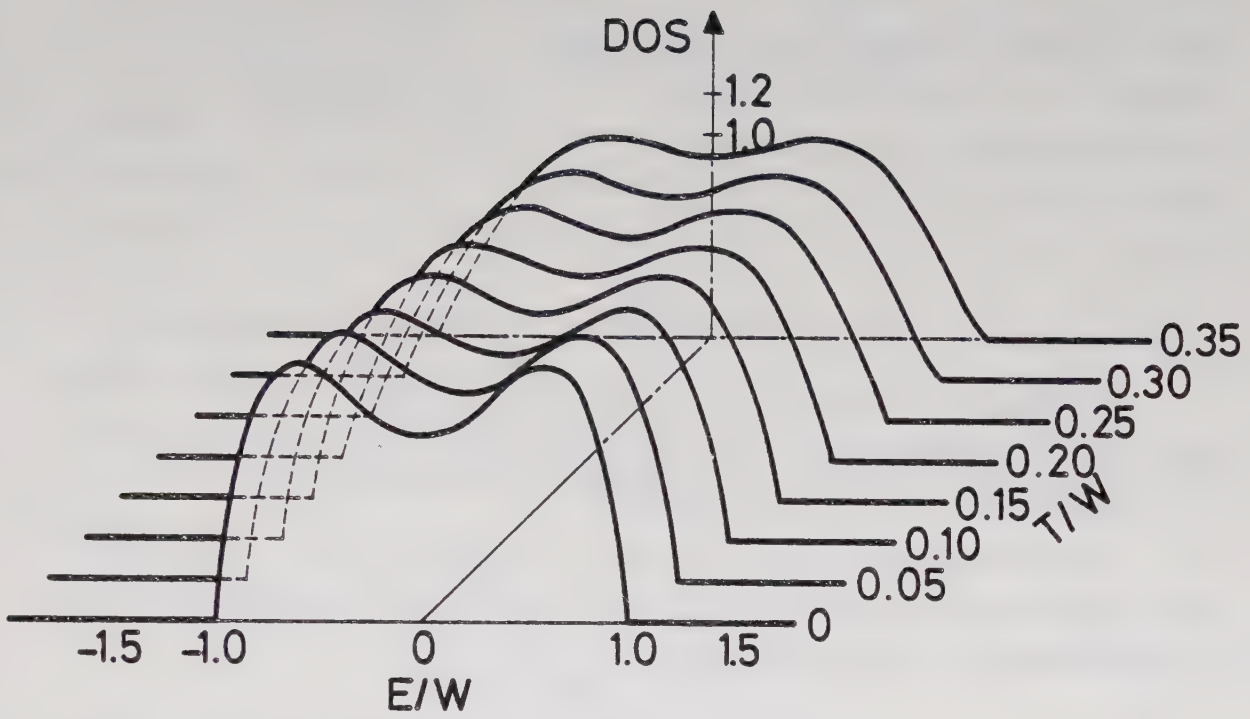


Fig. 5 : Densité d'états électronique (DOS), à différentes températures réduites, pour U/W = 0,5. On retrouve à température nulle la densité d'états non perturbée en "dos de chameau".

avec b = 0,7

On voit (figure 5) que, lorsque la température augmente, les fluctuations du champ d'échange ont tendance à augmenter légèrement la densité d'états au niveau de Fermi, à élargir la bande tout en adoucissant sa forme en "dos de chameau". Ce calcul montre que le désordre créé par les fluctuations élimine toute structure fine de la densité d'états. Nous n'avons pas dessiné les courbes $p(\mu)$ correspondante, elles ont essentiellement la même allure que celles obtenues pour la densité d'état semi elliptique.

Cette étude numérique nous a donc montré deux points importants :

- la transition métal isolant n'est pas associée à l'existence d'une bande d'énergie interdite ; c'est une transition de mobilité qui apparaît à une température proche de la température de fluctuation T_f.

- la transition de disparition des moments localisés a disparu, on passe graduellement (autour de T_f) d'un comportement de moment localisé à un comportement de fluctuation de spin.

IV - CALCUL DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE EN TERME DE DERIVEES FONCTIONNELLES

1) L'approche fonctionnelle : ses difficultés formelles

Dans l'approximation du champ moyen, nous avons calculé la susceptibilité magnétique en supposant qu'en présence d'un champ magnétique, la probabilité de champ d'échange restait binaire, et que seuls ses paramètres étaient modifiés :

$$p(\mu)+\delta p(\mu) = \left(\frac{1}{2}+\delta c\right)\delta\left[\mu-\mu_0-\delta\mu\right] + \left(\frac{1}{2}-\delta c\right)\delta\left[\mu+\mu_0-\delta\mu\right]$$

les variations de concentration δc ou d'amplitude $\delta\mu$ étant choisies de façon à minimiser le grand potentiel. Nous allons procéder ici de manière similaire, mais, la densité de probabilité de champ d'échange étant continue, les dérivations par rapport à δc et $\delta\mu$ vont se transformer en dérivées fonctionnelles par rapport à $p(\mu)$. Nous développons donc le grand potentiel total (incluant la contribution de fluctuation) au deuxième ordre en champ magnétique H, et en écart de densité de probabilité $\Delta p(\mu)$, en considérant

ces deux quantités comme indépendantes :

$$\Delta\Omega_T = \frac{1}{2}\frac{\partial^2\Omega_T}{\partial h^2} + h\int\frac{\partial}{\partial h}\frac{\delta\Omega_T}{\delta p(\mu_1)}\Delta p(\mu_1)\,d\mu_1 + \frac{1}{2}\iint\frac{\delta^2\Omega_T}{\delta p(\mu_1)\,\delta p(\mu_2)}\Delta p(\mu_1)\,\Delta p(\mu_2)\,d\mu_1\,d\mu_2 \qquad (26)$$

La minimisation de $\Delta\Omega_T$ par rapport à $\Delta p(\mu)$ conduit à

$$\frac{\partial}{\partial h}\frac{\delta\Omega_T}{\delta p(\mu_1)} = -\int\frac{\delta^2\Omega_T}{\delta p(\mu_1)\,\delta p(\mu_2)}\,\frac{\Delta p(\mu_2)}{h}\,d\mu_2 \qquad (27)$$

qui fournit l'écart de probabilité optimal, si l'on sait inverser le moyen intégral

$$K(\mu_1,\mu_2) = \frac{\delta^2\Omega_T}{\delta p(\mu_1)\,\delta p(\mu_2)}\Big/_{p=p^*}$$

La substitution de la solution $\Delta p/h$ de (27) dans (26) donnerait alors

$$\Delta\Omega_{T\ \text{optimal}} = -\frac{1}{2}\chi^* h^2 = -\frac{1}{2}h^2\left\{\frac{\partial^2\Omega_T}{\partial h^2} + \int\frac{\partial^2\Omega_T}{\partial h\,\delta p(\mu_1)}\,\frac{\Delta p(\mu_1)}{h}\,d\mu_1\right\}$$

Nous allons montrer que malheureusement le noyau K n'est pas inversible. En effet la condition d'équilibre en absence de champ magnétique

$$\frac{\delta\Omega_T}{\delta p(\mu_1)} = 0$$

est vérifiée pour toute fonction p colinéaire à la probabilité optimale normée p^*. La dérivation de la relation $\frac{\delta\Omega_T}{\delta p(\mu_1)}\Big/_{p=(1+\alpha)p^*} = 0$ par rapport à α donne

$$\int\frac{\delta^2\Omega_T}{\delta p(\mu_1)\,\delta p(\mu_2)}\Big/_{p=p^*}\cdot p^*(\mu_2)\,d\mu_2 = 0$$

qui signifie que la probabilité d'équilibre p^* est vecteur propre du noyau K, associé à la valeur propre nulle. Nous ne venons en fait que de montrer l'existence d'un mode de Goldstone due à la brisure de la symétrie de dilatation, dont la direction de fluctuation, dans l'espace des fonctions, est aphysique. C'est un phénomène classique liée à toute minimisation fonctionnelle sous contrainte [11].

Pour contourner cette difficulté, nous allons différentier la relation d'équilibre

$$p^* = \tilde{p}(h, p) \quad , \quad \text{en posant} \quad \Delta p = \Delta \tilde{p} = \Delta p^*$$

ce qui donne

$$\int \left[\delta(\mu_1 - \mu_2) - \frac{\delta \tilde{p}(\mu_1)}{\delta p(\mu_2)} \right] \frac{\Delta p(\mu_2)}{h} \, d\mu_2 = \frac{\partial \tilde{p}(\mu_1)}{\partial h} \qquad (28)$$

avec évidemment

$$\int \Delta p^*(\mu) \, d\mu = 0$$

Dans la mesure où nous avons posé par construction que les probabilités sont normées, le mode de Goldstone disparaît et le noyau de l'équation intégrale (28) est inversible. Il faut cependant montrer que la solution de (28) vérifie la relation de stationnarité (27), ce qui est le but du paragraphe suivant.

2) Développement fonctionnel du grand potentiel

Le développement (26) fait apparaître la dérivée $\frac{\delta^2 \Omega_T}{\partial h . \delta p(\mu_1)}$, que nous allons évaluer. La dérivation de la relation (11) définissant le grand potentiel total donne

$$\frac{\delta \Omega_T}{\delta p(\mu_1)} = \frac{\delta \Omega_0}{\delta p(\mu_1)} + N \int \frac{\delta V(\mu_2)}{\delta p(\mu_1)} \tilde{p}(\mu_2) \, d\mu_2$$

et

$$\frac{\delta^2 \Omega_T}{\partial h \, \delta p(\mu_1)} = \frac{\delta^2 \Omega_0}{\partial h \, \delta p(\mu_1)} + N \int \frac{\delta^2 V(\mu_2)}{\partial h \, \partial p(\mu_1)} \tilde{p}(\mu_2) \, d\mu_2 +$$

$$+N\int \frac{\delta V(\mu_2)}{\delta p(\mu_1)} \frac{\partial \tilde{p}(\mu_2)}{\partial h} d\mu_2 \tag{29}$$

En utilisant le fait qu'à l'équilibre $\tilde{p}(\mu_2) = p^*(\mu_2) = \frac{p(\mu_2)}{\lambda}$, le second terme de (28) s'écrit :

$$\frac{N}{\lambda}\int p(\mu_2)\frac{\delta^2 V(\mu_2)}{\partial h\, \delta p(\mu_1)} d\mu_2 = \frac{N}{\lambda}\frac{\partial}{\partial h}\int p(\mu_2)\frac{\delta V(\mu_2)}{\delta p(\mu_1)} d\mu_2 \tag{30}$$

Or si l'on différentie la relation de définition (21) de $V(\mu_2)$:

$$\frac{\delta V(\mu_2)}{\delta p(\mu_1)} = \frac{1}{N}\frac{\delta \Omega_0}{\delta p(\mu_2)} + \frac{\lambda}{N}\int \frac{\delta^2 \Omega_0}{\delta p(\mu_1)\delta p(\mu_2)} d\mu_2$$

et si l'on utilise les identités d'Euler (13), on obtient

$$\int p(\mu_2)\frac{\delta V(\mu_2)}{\delta p(\mu_1)} d\mu_2 = -\frac{1}{N}\frac{\delta \Omega_0}{\delta p(\mu_1)} = -V(\mu_1) \tag{31}$$

La substitution de (31) dans (30) et (29) conduit à

$$\frac{\delta^2 \Omega_T}{\partial h\, \delta p(\mu_1)} = N\int \frac{\delta V(\mu_2)}{\delta p(\mu_1)} \frac{\partial \tilde{p}(\mu_2)}{\partial h} d\mu_2 \tag{32}$$

On obtient, par un calcul similaire, les relations

$$\frac{\delta^2 \Omega_T}{\delta p(\mu_1)\delta p(\mu_2)} = \frac{\delta^2 \Omega_0}{\delta p(\mu_1)\delta p(\mu_2)} - \frac{1}{\lambda}\left(\frac{\delta \Omega_0}{\delta p(\mu_1)} + \frac{\delta \Omega_0}{\delta p(\mu_2)}\right) + N\int \frac{\delta V(\mu_3)}{\delta p(\mu_1)} \frac{\delta \tilde{p}(\mu_3)}{\delta p(\mu_2)} d\mu_3 \tag{33}$$

et

$$\frac{\partial^2 \Omega_T}{\partial h^2} = \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial h^2} + N\int \frac{\partial \tilde{p}(\mu_1)}{\partial h} \frac{\partial V(\mu_1)}{\partial h} d\mu_1 \tag{34}$$

Revenant à la condition d'équilibre (28), nous la réécrivons sous la forme

$$\int\left[\delta(\mu_3-\mu_2)-\frac{\delta\tilde{\rho}(\mu_3)}{\delta\rho(\mu_2)}\right]\Delta\rho^*(\mu_2)\,d\mu_2=h\frac{\partial\tilde{\rho}(\mu_3)}{\partial h}$$

Si on la multiplie par $N\frac{\delta V(\mu_3)}{\delta\rho(\mu_1)}$, et si on intègre sur μ_3 en utilisant les identités d'Euler, on arrive à

$$-N\int\left\{\int\frac{\delta V(\mu_3)}{\delta\rho(\mu_1)}\frac{\delta\tilde{\rho}(\mu_3)}{\delta\rho(\mu_2)}d\mu_3-\frac{\delta^2\Omega_0}{\delta\rho(\mu_1)\delta\rho(\mu_2)}-\frac{\delta\Omega_0}{\delta\rho(\mu_1)}-\frac{\delta\Omega_0}{\delta\rho(\mu_2)}\right\}\Delta\rho^*(\mu_2)d\mu_2=h\frac{\delta^2\Omega_T}{\partial h\delta\rho(\mu_1)}$$

qui se réduit, en utilisant la relation (33) avec $\lambda = 1$, à

$$-\int\frac{\delta^2\Omega_T}{\delta\rho(\mu_1)\delta\rho(\mu_2)}\Delta\rho^*(\mu_2)\,d\mu_2=h\frac{\delta^2\Omega_T}{\partial h\,\delta\rho(\mu_1)}$$

ce qui prouve qu'effectivement, toute solution de (28) est aussi solution de (27).

La dernière étape consiste à exprimer les dérivées apparaissant dans (32), (33) et (34) en fonctions de dérivées de Ω_0, ce qui est facilement effectué en utilisant de façon répétitive les relations de définition de $\tilde{\rho}$ (8), et de V(21), ainsi que les identités d'Euler (13). On obtient

$$\chi=-\frac{1}{N}\left\{\frac{\partial^2\Omega_0}{\partial h^2}+\int\frac{\partial^2\Omega_0}{\partial\rho(\mu_1)\partial h}\frac{\Delta\rho^*(\mu_1)}{h}d\mu_1\right. \qquad (35)$$

et la relation d'équilibre

$$\left\{\delta(\mu_1-\mu_2)+\frac{\beta}{N}\rho^*(\mu_2)\left[\frac{\delta\Omega_0}{\delta\rho(\mu_1)}+\frac{\delta\Omega_0}{\delta\rho(\mu_2)}+\frac{\delta^2\Omega_0}{\delta\rho(\mu_1)\delta\rho(\mu_2)}\right]\right\}\Delta\rho^*(\mu_2)\,d\mu_2= \qquad (36)$$

$$-\beta\frac{h}{N}\rho^*(\mu_1)\frac{\delta^2\Omega_0}{\delta\rho(\mu_1)\partial h}$$

C'est grâce à la relation fonctionnelle (21) entre V et Ω_0, qui est une conséquence de l'approximation CPA, que l'on obtient un résultat où n'apparaissent que des dérivées fonctionnelles de Ω_0. A première vue, les dérivées secondes du grand potentiel Ω_T (11) devraient dépendre de dérivées troisième de Ω_0, mais les relations d'Euler font heureusement disparaître

ces objets trop compliqués. Il s'agit maintenant d'obtenir des expressions explicites des dérivées de Ω_0. Par chance, nous disposons de la méthode de Ducastelle et Gautier [8] (voir annexe II), qui permet de développer, en CPA, le grand potentiel jusqu'au deuxième ordre.

3) Calculs explicites dans l'approximation du potentiel autocohérent

Pour évaluer la variation $\Delta^2\Omega_0$ du grand potentiel électronique Ω_0 au deuxième ordre en H et $\Delta\rho$, nous utilisons les formules (15) et (16) en choisissant pour G_σ^0 la fonction de Green CPA en absence de perturbation ($H = 0$, $\Delta\rho = 0$). Le deuxième terme de (16) donne des termes de premier et deuxième ordre, mais la somme des contributions de premier ordre associée aux électrons de spin opposés s'annule identiquement. Le troisième terme de (16) ne donne que des contributions du deuxième ordre. Tous calculs faits, on obtient

$$\frac{\Delta^2\Omega_0}{N} = A h^2 + h \int B(\mu_1)\,\Delta\rho^*(\mu_1)\,d\mu_1 + \frac{1}{2}\iint C(\mu_1,\mu_2)\,\Delta\rho^*(\mu_1)\,\Delta\rho^*(\mu_2)\,d\mu_1 d\mu_2$$

avec

$$A = \frac{2}{\pi}\,\mathrm{Im}\int f(E)\left\{-F^2\left(1+\ll t^2\gg F^2\right)+2\Phi\left(1+\ll t^2\gg F^2\right)^2\right\}dE \qquad (37)$$

$$B = \frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\int f(E)\left\{F^2-2\left(1+\ll t^2\gg F^2\right)\Phi\right\}\left(\sum_\sigma t_\sigma(\mu_1)\right)dE \qquad (38)$$

$$C(\mu_1,\mu_2) = \frac{2}{\pi}\,\mathrm{Im}\int f(E)\left[\Phi\sum_\sigma t_\sigma(\mu_1)\,t_\sigma(\mu_2)\right]dE \qquad (39)$$

où $\Phi(z) = \dfrac{1}{2\left[1+\ll t^2\gg F^2\right]^2}\left\{F^2\left(1+\ll t^2\gg F^2\right)+\dfrac{dF}{dz}\right\}$

$$t_\sigma(\mu) = \frac{-\frac{U}{2}\mu\sigma - \Sigma_\sigma}{1 + \left(\Sigma_\sigma + \sigma\frac{U}{2}\mu\right)F}$$

$$\ll t^2 \gg = \int \rho^*(\mu_1)\, t_\sigma^2(\mu_1)\, d\mu_1 \qquad \forall\sigma$$

On remarque de B et C ne sont a priori pas des dérivées fonctionnelles de Ω_0 par rapport à $\rho(\mu)$, car la méthode perturbative que nous venons d'utiliser n'est valide que pour $\Delta\rho$ normé à zéro. Par contre A s'identifie immédiatement à $\frac{\partial^2\Omega_0}{\partial h^2}$. On peut cependant a priori écrire

$$B(\mu_1) = \frac{\delta^2\Omega_0}{\delta\rho(\mu_1)\partial h}\Big/_{\rho=\rho^*} + \alpha$$

La constante α se trouve être nulle, car il apparaît, en utilisant la relation (38), que $\int \rho(\mu_1) B(\mu_1) d\mu_1 = 0$ = 0. Donc

$$B(\mu_1) = \frac{\delta^2\Omega_0}{\delta\rho(\mu_1)\partial h}\Big/_{\rho=\rho^*}$$

Des considérations similaires, utilisant en plus la symmétrie $C(\mu_1,\mu_2) = C(\mu_2,\mu_1)$, explicite sur la formule (39), permettent de procéder à l'identification

$$C(\mu_1,\mu_2) = \left[\frac{\delta^2\Omega_0}{\delta\rho(\mu_1)\delta\rho(\mu_2)} + \frac{\delta\Omega_0}{\delta\rho(\mu_1)} + \frac{\delta\Omega_0}{\delta\rho(\mu_2)}\right]_{\rho=\rho^*} \qquad (40)$$

qui est la combinaison de dérivées apparaissant dans la relation d'équilibre (37). Nous sommes donc en mesure, connaissant les caractéristiques CPA de l'état d'équilibre en absence de champ, d'exprimer la susceptibilité magnétique, grâce aux relations (35) à (40). Cependant, avant de discuter les résultats numériques, nous allons écrire quelques "règles de sommes" reliant les densités de probabilité de champ d'échange et d'aimantation. Nous allons ainsi obtenir une deuxième expression de la susceptibilité magnétique, qui va nous permettre de contrôler la validité de nos résultats numériques.

V - RELATION ENTRE CHAMP D'ECHANGE ET AIMANTATION LOCALE

Le champ d'échange apparaît dans nos calculs comme une variable auxiliaire provenant du formalisme de l'intégrale fonctionnelle (voir annexe I). Physiquement, ce champ d'échange est analogue au "champ de réaction" introduit par Onsager pour étudier la constante diélectrique des liquides. Cyrot (6) à montré que, dans l'étude du magnétisme menée au delà de l'approximation du champ moyen, la distribution statistique du champ de réaction diffère de celle de l'aimantation locale. Il est donc important d'établir des relations exactes entre ces deux distributions et d'étudier dans quelle mesure ces relations sont préservées dans notre approximation de découplage à un site.

1) Relations exactes

Revenons à l'expression de la fonction de partition écrite dans l'approximation statique, en négligeant les fluctuations du champ de Coulomb :

$$Z = \int \prod_i d\mu_i \; A(\{\mu_i\}) \tag{41}$$

avec

$$A(\{\mu_i\}) = e^{-\beta \frac{U}{4} \sum_i \mu_i^2} \; \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H(\{\mu_i\})} \tag{42}$$

et

$$H(\{\mu_i\}) = H_0 - \sum'_{i,\sigma} \left(\frac{U}{2} \mu_i + h \right) \sigma \, n_{i,\sigma} \tag{43}$$

On peut considérer Z comme définissant la statistique des configurations de champ d'échange. La probabilité d'apparition de la configuration $\{\mu_i\}$

$$P(\{\mu_i\}) = \frac{1}{Z} A(\{\mu_i\})$$

tient compte a priori des corrélations de champ d'échange sur des sites différents. Cette formulation permet de définir la moyenne de configuration de toute quantité $f(\mu_1, \mu_2, \cdots \mu_N)$ par

$$\ll f \gg = \int \prod_i d\mu_i \; P(\{\mu_i\}) \, f(\{\mu_i\})$$

Nous allons calculer l'aimantation thermodynamique M_{th} du système de deux manières différentes. Tout d'abord, d'après (41) :

$$M_{th} = \frac{kT}{Z}\frac{\partial Z}{\partial h} = \frac{kT}{Z}\int \prod_i d\mu_i \frac{\partial}{\partial h} A\{\mu_i\}$$

et d'après (42) et (43) :

$$\frac{1}{Z}\frac{\partial A}{\partial h} = \frac{1}{Z} e^{-\beta\frac{U}{4}\sum_\delta \mu_\delta^2} Tr_\sigma \beta \sum_{j,\sigma}' \sigma m_{j\sigma} e^{-\beta H(\{\mu_\delta\})}$$

$$= \left[\frac{1}{Z} e^{-\beta\frac{U}{4}\sum_\delta \mu_\delta^2} Tr_\sigma e^{-\beta H\{\mu_\delta\}}\right] \cdot \left[\frac{Tr_\sigma \beta \sum_{j\sigma}' \sigma m_{j\sigma} e^{-\beta H\{\mu_\delta\}}}{Tr_\sigma \exp[-\beta H\{\mu_\delta\}]}\right]$$

$$= \beta P\{\mu_\delta\} \langle M \rangle_{\{\mu_\delta\}}$$

où l'opérateur M est $M = \sum_j M_j$ avec $M_j = m_{j\uparrow} - m_{j\downarrow}$

et où $\langle M \rangle_{\{\mu_j\}}$ est la valeur thermique de l'aimantation de spin dans la configuration $\{\mu_j\}$. Nous obtenons donc

$$M_{th} = \ll \langle M \rangle_{\{\mu_\delta\}} \gg \qquad (44)$$

D'autre part, en utilisant une astuce due à Wang et al [2], on peut réécrire la fonction de partition sous la forme

$$Z = \int \prod_i d\tilde{\mu}_i \, e^{-\beta\frac{U}{4}\sum_i \left(\tilde{\mu}_i - \frac{2h}{U}\right)^2} Tr_\sigma e^{-\beta\left[H_0 - \sum_i' \frac{U}{2}\tilde{\mu}_i \sigma m_{i\sigma}\right]}$$

avec

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + \frac{2h}{U}$$

ce qui conduit à

$$M_{th} = \frac{1}{Z}\int \prod_i d\tilde{\mu}_i \sum_i \left(\tilde{\mu}_i - \frac{2h}{U}\right) e^{-\left(\beta\frac{U}{4}\sum_i \left(\mu_i - \frac{2h}{U}\right)^2\right)_{Tr}} e^{-\beta\left[H_0 - \sum_i' \frac{U}{2}\tilde{\mu}_i \sigma m_{i\sigma}\right]}$$

$$= \int \prod_i d\mu_i \sum_j \mu_j P(\{\mu_\delta\}) = \ll \sum_j \mu_j \gg \qquad (45)$$

On constate alors, en comparant (44) et (45), que l'aimantation thermodynamique est égale d'une part à la moyenne de configuration de la polarisation de spin, et d'autre part à la moyenne de configuration du champ d'échange total. Nous avons donc obtenu notre première règle de somme exacte :

$$M_{th} = \ll \sum_i \langle M_i \rangle_{\{\mu_\delta\}} \gg = \ll \sum_i \mu_i \gg \qquad (46)$$

De manière similaire, la susceptibilité magnétique s'écrit

$$\chi = \frac{d}{dh} M_{th} = \ll \frac{d}{dh} \langle M \rangle_{\{\mu_j\}} \gg$$

soit

$$\chi = \ll \beta \left(\langle M^2 \rangle_{\{\mu_j\}} - \langle M \rangle_{\{\mu_j\}}^2 \right) \gg \qquad (47)$$

ce qui signifie que la susceptibilité magnétique est la moyenne de configuration des susceptibilités magnétiques associées à chacune des configurations de champ d'échange. Mais on peut écrire aussi

$$\chi = \frac{d}{dh} \left\{ \frac{1}{Z} \int \prod_i d\tilde{\mu}_i \sum_i' \left(\tilde{\mu}_i - \frac{2h}{U} \right) e^{-\beta \frac{U}{4} \sum_i \left\{ \tilde{\mu}_i - \frac{2h}{U} \right\}^2} \times \mathrm{Tr}_\omega e^{-\beta \left(H_0 - \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} \tilde{\mu}_i \sigma m_{i\sigma} \right)} \right\}$$

c'est-à-dire

$$\chi = -\frac{2N}{U} + \beta \left[\ll \left(\sum_i' \mu_i \right)^2 \gg - \left(\ll \sum_i' \mu_i \gg \right)^2 \right] \qquad (48)$$

en comparant (47) et (48), compte tenu de (46) on obtient une deuxième règle de somme exacte :

$$\ll \left(\sum_i \mu_i \right)^2 \gg = \ll \left\langle \left(\sum_i m_i \right)^2 \right\rangle_{\{\mu_j\}} \gg + \frac{2NkT}{U} \qquad (49)$$

Cette relation est la version multisite d'une règle de somme obtenue par Wang et al (formule 4-9a de la référence [2]) pour le modèle d'Anderson. Une généralisation érronée de leur formule, qui négligerait les corrélations entre site, donnerait la formule utilisée par Hasegawa [5] :

$$\ll \mu_i^2 \gg = \ll \langle m_i^2 \rangle_{\{\mu_j\}} \gg + \frac{2kT}{U} \qquad (50)$$

La relation (49) montre clairement que les aimantations locales et les champs d'échange locaux ne sont pas gouvernés par la même statistique.

2) Relations approchées, obtenues dans l'approximation à un site

Nous avons introduit une approximation d'alliage décorrellé, en posant

$$P(\{\mu_i\}) = \prod_i \rho^*(\mu_i)$$

avec

$$\rho^*(\mu) = \frac{\exp(-\beta V(\mu))}{\int \exp(-\beta V(\mu))\, d\mu}$$

En utilisant la définition CPA de $V(\mu)$ (19), on obtient

$$\frac{d\rho^*}{d\mu} = -\beta \frac{U}{2} \left[\mu - M_{sp}(\mu)\right] \rho^* \qquad (50)$$

où

$$M_{sp}(\mu) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_\sigma \int \rho(E) \left[F_\sigma + F_\sigma \frac{-\frac{U}{2}\mu\sigma - \Sigma_\sigma}{1 + \left(\frac{U}{2}\mu\sigma + \Sigma_\sigma\right) F_\sigma} F_\sigma \right] dE \qquad (51)$$

est la polarisation de spin sur un site, portant le champ d'échange μ, et noyé dans le milieu moyen. Si l'on multiplie (50) par $\mu^k M_{sp}^l$ et si l'on intègre, on obtient les règles de somme

$$k \ll \mu^{k-1} M_{sp}^l \gg + l \ll \mu^k M_{sp}^{l-1} \frac{dM_{sp}}{d\mu} \gg = \beta \frac{U}{2} \left\{ \ll \mu^{k+1} M_{sp}^l \gg - \ll \mu^k M_{sp}^{l+1} \gg \right\}$$

qui donnent en particulier

$$\ll \mu \gg = \ll M_{sp} \gg \qquad (52)$$

et

$$\ll \mu^2 \gg = \ll M_{sp}^2 \gg + \frac{2kT}{U} \left[1 + \ll \frac{dM_{sp}}{d\mu} \gg \right] \qquad (53)$$

D'autre part l'aimantation thermodynamique s'écrit

$$M_{th} = -\frac{d\Omega_T}{dh} = -\frac{\partial \Omega_T}{\partial h} - \int \frac{\delta \Omega_T}{\delta \rho(\mu_1)} \frac{\partial \rho(\mu_1)}{\partial h} d\mu_1$$

soit, compte tenu de la relation de stationnarité (12), et de la définition (11) de Ω_T :

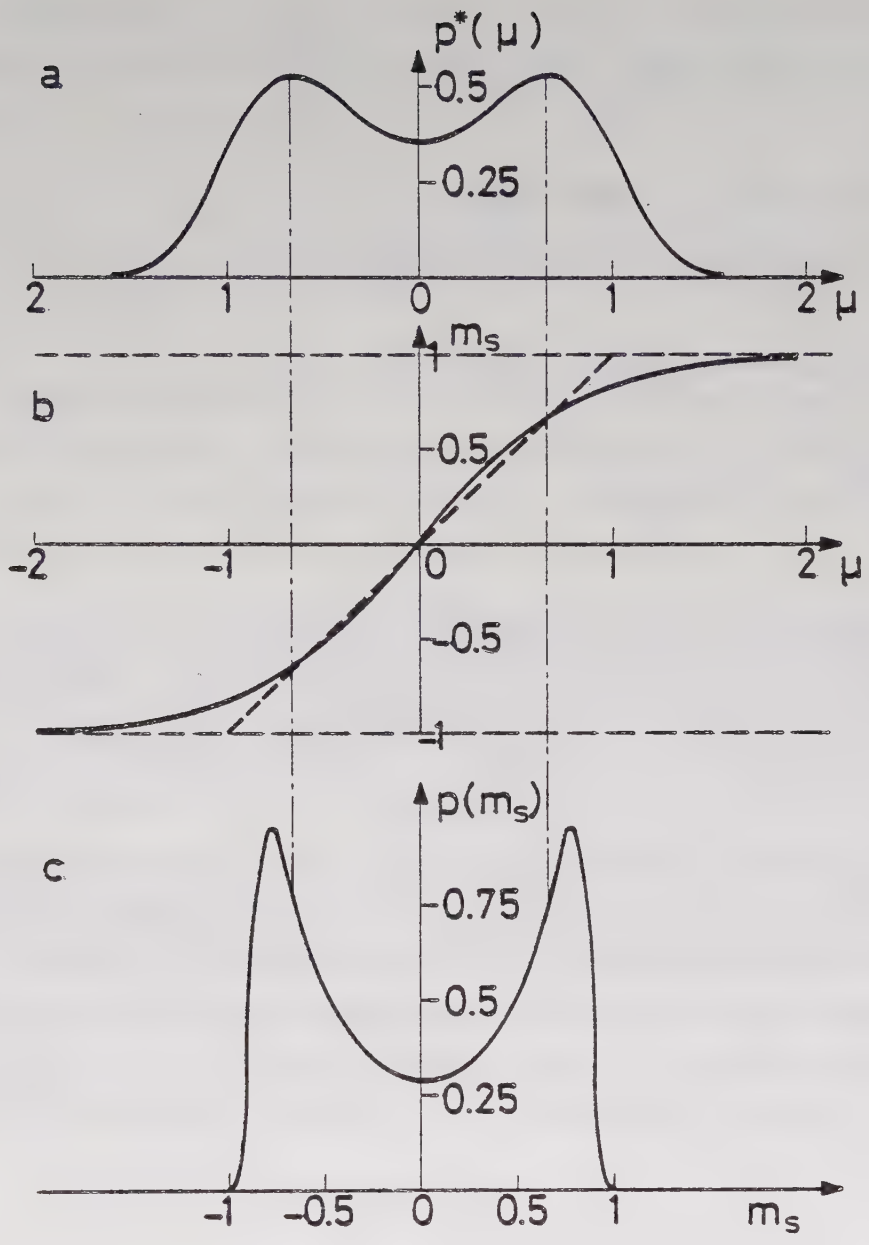


Fig. 6 : Allure pour une température comprise entre T_f et T_μ de :

a) la densité de probabilité optimale du champ d'échange $p^*(\mu)$

b) l'aimantation locale moyenne m_s comme fonction du champ d'échange local μ.

c) la densité de probabilité optimale de l'aimantation locale $p^*(m_s)$.

$$M_{th} = -\frac{\partial \Omega_0}{\partial h} - N \frac{\partial}{\partial h} \int p^*(\mu_1)\, V(\mu_1)\, d\mu_1$$

expression qui, grâce à (19) se réduit à

$$M_{th} = -\frac{\partial \Omega_0}{\partial h} = -\frac{N}{\pi}\, \mathrm{Im} \sum_{\sigma}{}' \sigma \int g(E)\, F_\sigma\, dE$$

que l'on identifie facilement, grace à (51) et (7), à

$$\frac{M_{th}}{N} = \ll M_{sp} \gg \qquad (54)$$

Si l'on compare (52), (54) à (46), on constate que l'approximation d'alliage décorrelé préserve l'égalité des différentes aimantations. D'autre part la règle de somme (53), qui approxime (49), diffère de l'expression (50) par l'introduction de $\ll \frac{d M_{sp}}{d\mu} \gg$ qui permet de prendre en compte partiellement les termes d'ordre magnétique à courte distance. Par contre nous savons, d'après l'étude du chapitre IV, que la susceptibilité magnétique n'est pas la moyenne de configuration de la susceptibilité associée à chacune des réalisations de l'alliage, car elle fait intervenir une contre réaction due à la variation, sous champ magnétique, de la probabilité optimale. Remarquons cependant que les relations (52) et (54), démontrées pour toute valeur du champ magnétique, fournissent une nouvelle expression de la susceptibilité magnétique :

$$\chi = \int \mu\, \frac{\Delta p^*(\mu)}{h}\, d\mu \qquad (55)$$

où $\frac{\Delta p^*(\mu)}{h}$ reste défini par la condition d'équilibre (36).

Nous résumons cette discussion sur la figure 6, où nous avons tracé, pour une température comprise entre T_f et T_μ, l'allure de la densité de probabilité de champ d'échange $p(\mu)$, celle de la fonction $M_{sp}(\mu)$, et enfin celle de la densité de probabilité de la polarisation locale de spin $p(M_s)$. On constate cinq points importants :

a) Le champ d'échange μ peut prendre a priori n'importe quelle valeur, et il a une probabilité non négligeable d'avoir un module supérieur à 1.

b) La fonction $M_{sp}(\mu)$ a une allure similaire à une fonction de Brillouin ou de Langevin. La polarisation de spin M_{sp} est, comme il se doit, toujours comprise entre - 1 et + 1.

c) La valeur la plus probable du champ d'échange μ_0 vérifie la condition de type champ moyen $M_{sp}(\mu_0) = \mu_0$, comme on peut d'ailleurs s'en convaincre à partir de l'équation (50).

d) La densité de probabilité d'aimantation locale est beaucoup plus piquée que celle du champ d'échange. Ceci implique que la notion de moment magnétique localisé garde encore un sens pour des températures relativement supérieures à T_f (mais certainement bien inférieures à T_μ)

e) La valeur la plus probable de la polarisation de spin locale diffère, en étant supérieure en module, de la valeur la plus probable du champ d'échange, ce qui enlève manifestement toute validité à l'approximation du champ moyen.

Ces considérations soulignent la nécessité d'effectuer une vraie minimisation fonctionnelle pour définir l'état d'équilibre du système et a fortiori pour calculer sa susceptibilité. Elles mettent ainsi en évidence les dangers inhérents à toute paramétrisation, a priori innocente, de la distribution $p(\mu)$, à partir de ses premiers moments. On pourrait en effet, comme l'a fait Hasegawa [5], définir $p(\mu)$ par ses deux premiers moments $\ll\mu\gg$ et $\ll\mu^2\gg$, poser

$$\ll\mu^{2n}\gg = \ll\mu^2\gg^n$$
$$\ll\mu^{2n+1}\gg = \ll\mu^2\gg^n \ll\mu\gg \qquad (56)$$

dans l'équation de Soven, et choisir ensuite ces deux moments de façon à ce qu'ils vérifient les relations d'autocohérence.

On peut facilement se convaincre, en développant en série de $\frac{1}{z}$ la transformée de Hilbert $\pi(z)$ de la densité de probabilité $p^*(\mu)$ défini par les relations (56), que ces dernières définissent la distribution binaire

$$p^*(\mu) = \frac{1}{2}\left(1+\frac{\ll\mu\gg}{\ll\mu^2\gg^{1/2}}\right)\delta\left(\mu-\ll\mu^2\gg^{1/2}\right)+\frac{1}{2}\left(1-\frac{\ll\mu\gg}{\ll\mu^2\gg^{1/2}}\right)\delta\left(\mu+\ll\mu^2\gg^{1/2}\right) \qquad (57)$$

Une telle forme variationnelle n'est une approximation correcte de la probabilité optimale que pour des températures inférieures à T_f (où, comme nous le verrons, l'approximation des fluctuations classiques perd sa validité), et surtout en absence de champ magnétique. En effet la forme (57) de la probabilité choisie favorise manifestement une "susceptibilité de concentration" (c'est-à-dire de Curie-Weiss) et interdit toute possibilité de "susceptibilité de moment" (c'est-à-dire de Pauli). Comme on sait d'autre part que, à haute température $\ll \mu^2 \gg$ est pratiquement une fonction linéaire croissante de la température, la forme postulée de la distribution (57) conduit à prédire une transition absurde d'une phase métal à une phase isolante quand la température croit ! Il est d'autre part évident que l'autre paramétrisation standard en terme de moments, qui consiste à poser que tous les cumulants de $p(\mu)$ sont nuls, donc que la probabilité de champ d'échange est gaussienne, n'est approximativement valide qu'au-dessus de la température T_μ.

VI - CALCUL DE LA CHALEUR SPECIFIQUE EN TERMES DE DERIVEES FONCTIONNELLES

Le calcul de la chaleur spécifique

$$C = -\frac{T}{N}\,\frac{d^2\Omega_T}{dT^2} \tag{58}$$

s'effectue d'une manière analogue à celui de la susceptibilité magnétique : une variation ΔT de la température produit une variation $\Delta^* p(\mu)$ de la densité de probabilité de champ d'échange d'équilibre p^* définie par

$$p^* = \tilde{p}(T, p)$$

Δp^* est alors solution de l'équation intégrale

$$\int \left[\delta(\mu_1-\mu_2) - \frac{\delta \tilde{p}(\mu_1)}{\delta p(\mu_2)}\right] \Delta p^*(\mu_2)\, d\mu_2 = \frac{\partial \tilde{p}(\mu_1)}{\partial T}\,\Delta T \tag{59}$$

Si on développe d'autre part le grand potentiel au deuxième ordre relativement aux variables p et T supposées indépendantes :

$$\Delta\Omega_T = \frac{1}{2}\frac{\partial^2\Omega_T}{\partial T^2}\Delta T^2 + \Delta T\int\frac{\delta^2\Omega_T}{\partial T\,\delta\rho(\mu_1)}\Delta\rho(\mu_1)\,d\mu_1 + \frac{1}{2}\iint\frac{\delta^2\Omega_T}{\delta\rho(\mu_1)\delta\rho(\mu_2)}\Delta\rho(\mu_1)\Delta\rho(\mu_2)\,d\mu_1 d\mu_2 \tag{60}$$

on trouve de nouveau que la solution de (59) rend $\Delta\Omega_T$ stationnaire. La variation du grand potentiel d'équilibre devient

$$\Delta\Omega_T = \frac{\Delta T^2}{2}\left\{\frac{\partial^2\Omega_T}{\partial T^2} + \int\frac{\delta^2\Omega_T}{\partial T\,\delta\rho(\mu_1)}\,\frac{\Delta\rho^*(\mu_1)}{\Delta T}\,d\mu_1\right\} \tag{61}$$

En utilisant de façon répétitive la définition (8) de $\tilde{\rho}$, celle (21) de V et les identités d'Euler (13), on obtient

$$\frac{\partial^2\Omega_T}{\partial T^2} = \frac{\partial^2\Omega_0}{\partial T^2} - N\int\frac{\partial\tilde{\rho}(\mu_1)}{\partial T}\left[\frac{V(\mu_1)}{T} - \frac{\partial V(\mu_1)}{\partial T}\right]d\mu_1 \tag{62}$$

et

$$\frac{\delta^2\Omega_T}{\partial T\,\delta\rho(\mu_1)} = \frac{\delta^2\Omega_0}{\partial T\,\delta\rho(\mu_1)} - N\frac{\partial V(\mu_1)}{\partial T} - N\int\frac{\partial\tilde{\rho}(\mu_2)}{\delta\rho(\mu_1)}\left[\frac{V(\mu_2)}{T} - \frac{\partial V(\mu_2)}{\partial T}\right]d\mu_2 \tag{63}$$

En reportant (62) et (63) dans (61), en utilisant (59) et (58), la chaleur spécifique s'écrit :

$$C = -\frac{T}{N}\left\{\frac{\partial^2\Omega_0}{\partial T^2} + \int\left[\frac{\delta^2\Omega_0}{\partial T\,\delta\rho(\mu_1)} - \frac{1}{T}\frac{\partial\Omega_0}{\delta\rho(\mu_1)}\right]\frac{\Delta\rho^*(\mu_1)}{\Delta T}\,d\mu_1\right. \tag{64}$$

La dernière étape consiste à exprimer les dérivées apparaissant dans (59) et (64) en fonction de quantités CPA. Certaines ont déjà été évaluées en partie IV. Celles qui contiennent des dérivées par rapport à la température s'expriment aisément :

- Le grand potentiel électronique peut être réécrit :

$$\frac{\Omega_o}{N} = \int N(E)\, f(E)\, dE + \frac{U}{4} \ll \mu^2 \gg$$

où N(E) est la densité d'état CPA totale intégrée (comportant les contributions des deux spins. Ceci conduit à

$$\frac{1}{N}\frac{\partial^2 \Omega_o}{\partial T^2} = \int N(E) \frac{\partial^2 f}{\partial T^2}\, dE$$

- D'autre part, en dérivant (8) on obtient

$$\frac{\partial \tilde{p}(\mu_1)}{\partial T} = \beta\, \tilde{p}(\mu_1) \left[\frac{V(\mu_1)}{T} - \frac{\partial V(\mu_1)}{\partial T} \right]$$

enfin

$$\frac{1}{N}\frac{\delta^2 \Omega_o}{\partial T\, \delta p(\mu_1)} = \frac{\partial V(\mu_1)}{\partial T}$$

ce qui signifie que les deux dernières quantités ne dépendent que de V et de sa dérivée en température, dont l'expression CPA est évidente au vu de (19).

On peut effectuer un calcul similaire pour évaluer la réponse du système à une variation ΔE_F de son potentiel chimique. Cette fonction de réponse

$$\Xi = \frac{1}{N}\frac{d^2 \Omega_T}{d^2 E_F}$$

définit la densité d'états accessibles, à la température T, autour du niveau de Fermi pour les <u>vraies excitations</u> du système. Le calcul donne

$$\int \left[\delta(\mu_1 - \mu_2) - \frac{\delta \tilde{p}(\mu_1)}{\delta p(\mu_2)} \right] \Delta p^*(\mu_2)\, d\mu_2 = \frac{\partial \tilde{p}(\mu_1)}{\partial E_F}\, \Delta E_F \qquad (65)$$

et

$$\Xi = -\frac{1}{N} \left\{ \frac{\partial^2 \Omega_o}{\partial^2 E_F} + \int \frac{\delta^2 \Omega_o}{\partial E_F\, \delta p(\mu_1)} \frac{\Delta p^*(\mu_1)}{\Delta E_F}\, d\mu_1 \right\} \qquad (66)$$

et les dérivées par rapport à l'énergie de Fermi sont aisément exprimées à partir de quantités CPA, si l'on constate que

$$\frac{1}{N}\frac{\partial^2\Omega_0}{\partial E_F^2} = \int N(E)\frac{\partial^2 f}{\partial^2 E_F}\,dE = \int \frac{\partial \rho}{\partial E}\, f(E)\,dE$$

$$\frac{1}{N}\frac{\delta^2\Omega_0}{\partial E_F\,\delta p(\mu_1)} = \frac{\partial V}{\partial E_F}$$

et

$$\frac{\partial \tilde{p}(\mu_1)}{\partial E_F} = -\,\tilde{p}(\mu_1)\,\beta\,\frac{\partial V(\mu_1)}{\partial E_F}$$

Il apparaît donc, en comparant (28), (59) et (65), que les variations Δp de la probabilité d'équilibre sont données par trois équations intégrales ayant le même noyau. D'autre part (35), (64) et (66) montrent que les fonctions de réponse sont la somme de la susceptibilité d'un système électronique ayant la densité d'état CPA, et d'un terme supplémentaire qui décrit l'influence de la variation de la probabilité d'équilibre. Ces fonctions de réponse R ne peuvent donc pas s'exprimer sous une forme commune de type Stoner :

$$R = \frac{R_0}{1 - \frac{U}{2} R_0}$$

où R_0 dépendrait d'une densité d'état effective au niveau de Fermi. La relation (66) montre d'ailleurs clairement que la densité d'états d'excitation diffère entièrement de la densité d'états électronique obtenue dans l'approximation du potentiel autocohérent.

VII - RESULTATS NUMERIQUES DES CALCULS DE FONCTION DE REPONSE

Nous avons mis en oeuvre le programme de calcul décrit dans les paragraphes précédents. Pour obtenir les fonctions de réponse, il faut savoir inverser le noyau

$$K(\mu_1,\mu_2) = \delta(\mu_1-\mu_2) - \frac{\delta\tilde{p}(\mu_1)}{\delta p(\mu_2)}$$

Cette inversion ne peut malheureusement pas être effectuée analytiquement. Nous avons donc discrétisé les équations intégrales, ce qui nous a

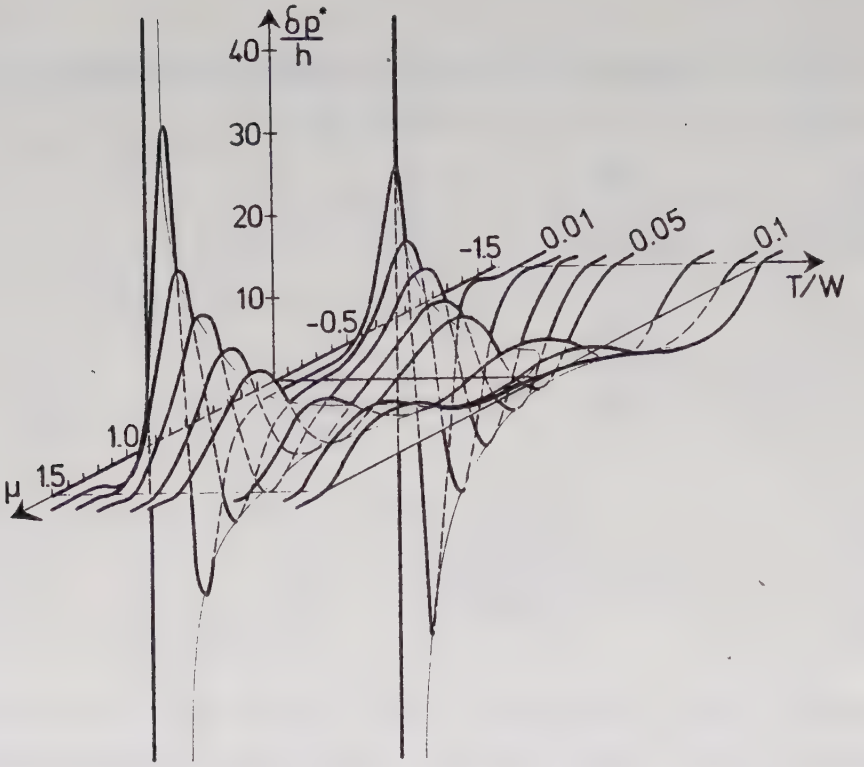


Fig. 7 : Variation linéaire de la probabilité optimale de champ d'échange sous champ magnétique appliqué $\frac{\delta p^*(\mu)}{h}$, à différentes températures réduites, pour U/W = 1.5.

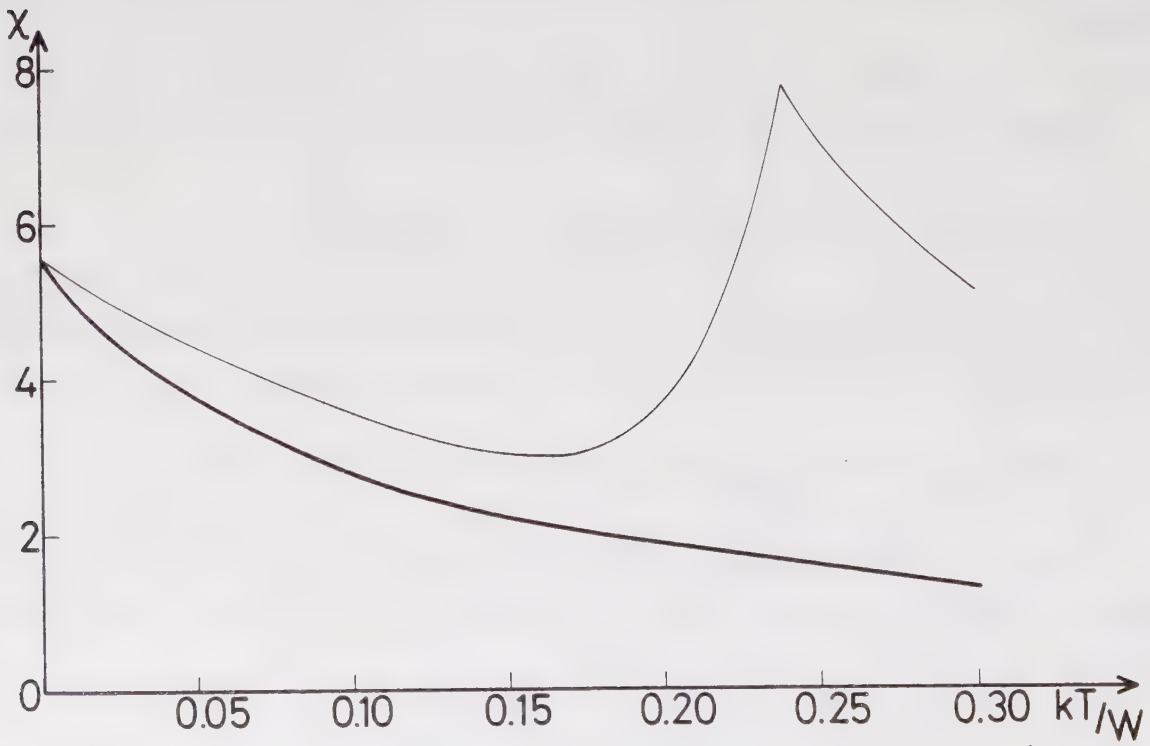


Fig. 8 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique χ pour U/W = 1,5 (trait épais) comparée à celle obtenue en théorie de champ moyen (trait fin).

conduit à définir une matrice K_{ij} qui a été alors inversée en utilisant un programme standard. Nous avons choisi de définir une matrice K à 41 x 41 éléments. Notons que chacun des éléments de matrice se trouve être une intégrale sur des quantités CPA, elles-mêmes définies de façon autocohérente. Pour être sûr que la procédure de discrétisation n'introduit pas d'erreurs notables, nous avons vérifié que la susceptibilité magnétique obtenue à partir de la version discrétisée de (35) coïncide bien avec la valeur obtenue à partir de (55) :

$$\chi = \int \mu_1 \frac{\Delta p^*(\mu_1)}{h} d\mu_1$$

comme l'exigent les règles de somme que nous avons établies.

a) Susceptibilité magnétique

Pour illustrer nos résultats, nous avons tracé sur la figure 7, pour $\frac{U}{W} = 1.5$, les fonctions $\frac{\Delta p^*(\mu)}{H}$ à différentes températures. A température nulle, $\frac{\Delta^* p}{H}$ correspond bien à la combinaison de fonctions delta et de dérivées de telles distributions que l'on attend de la relation

$$p^*(\mu) + \Delta p^*(\mu) = \left(\frac{1}{2} + \delta c\right)\delta(\mu - \mu_0 - \delta\mu) + \left(\frac{1}{2} - \delta c\right)\delta(\mu + \mu_0 - \delta\mu) \qquad (67)$$

discutée dans le chapitre III. A plus haute température, la forme des courbes $\frac{\Delta p}{H}(\mu)$ est trop tourmentée pour pouvoir être décemment paramétrée à partir de ses deux premiers moments[4]. Nous n'avons pas tracé les courbes correspondant à $U/W = 0.5$. A température nulle elles correspondent à ce que prédit (67) pour $\Delta c = 0$, et la forme des courbes s'adoucit lorsque la température augmente. Les résultats du calcul de susceptibilité pour $\frac{U}{W} = 1,5$ sont visibles sur la figure 8 où on peut les comparer avec ceux obtenus dans l'approximation du champ moyen. La susceptibilité décroit de façon monotone quand la température augmente et est bien représentée, en unités réduites par la formule

$$\chi(T) = \frac{(0,75)^2}{T + 0,10} \qquad \text{pour} \quad 0 \leq T < T_\mu^* = 0.24$$

ce qui correspond à une loi de Curie-Weiss. Le moment magnétique effectif 0,75 diffère de l'amplitude du paramètre variationnel μ_0 à température

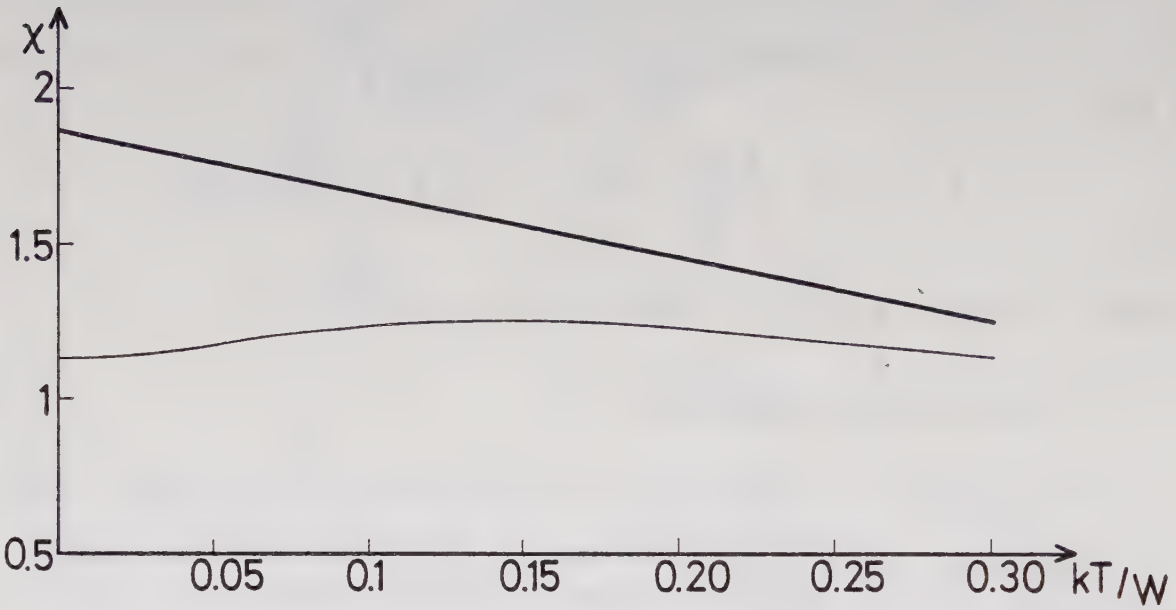


Fig. 9 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique pour U/W = 0,5

- trait épais : la densité d'états non perturbée est semi-elliptique
- trait fin : la densité d'états non perturbée est en "dos de chameau".

nulle ($\mu_0 = 0{,}84$), et la température de Curie $\theta = 0.10$ a essentiellement la même valeur que celle obtenue au chapitre III dans l'approximation du champ moyen. Ces résultats sont importants car ils montrent que le comportement de type Curie-Weiss persiste dans un domaine de température où le système est métallique, avec une distribution de champ d'échange $p^*(\mu)$ très large. L'existence d'une susceptibilité de type Curie-Weiss dans une phase métallique n'implique donc pas l'existence de moments magnétiques localisés bien définis. On constate d'autre part que, comme on l'espérait, le pic de susceptibilité à T_μ prédit par l'approximation du champ moyen a totalement disparu. Enfin, pour des températures supérieures à T_μ, la susceptibilité magnétique a un comportement qui se rapproche d'une loi de Pauli renforcée.

Nous avons effectué les mêmes calculs pour $\frac{U}{W} = 0{,}5$, et pour les deux formes de densités d'états non perturbées. Dans les deux cas nous trouvons une susceptibilité magnétique numériquement très proche de la susceptibilité de Pauli renforcé qui serait calculée à partir de la densité d'états électronique CPA. Ce résultat n'est pas évident, car l'effet du terme de fluctuations dans (35) ne correspond pas à première vue à un facteur de renforcement du terme purement électronique. On peut cependant l'expliquer en constatant que $\frac{\Delta p^*(\mu)}{h}$ coïncide numériquement avec $\frac{2}{U}\frac{\partial p}{\partial \mu}$, c'est-à-dire que la probabilité de champ d'échange vérifie

$$p^*(\mu, h) \sim p^*\left(\mu + \frac{2}{U}h,\ h = 0\right)$$

Nous avons reporté, sur la figure 9, les courbes $\chi(T)$, pour une densité d'états non perturbée de forme semi elliptique et en "dos de chameau". Dans le premier cas, la susceptibilité décroit linéairement en température, contrairement à ce que donnerait une pure susceptibilité de Pauli renforcée, qui, pour une bande symétrique demi-remplie, varierait comme $\chi = \chi_0(1 - \alpha T^4)$ Ce comportement correspond à la diminution de la densité d'états CPA au niveau de Fermi, qui est une fonction linéaire de la température (voir figure 4). Dans le second cas, la susceptibilité commence par croître avec T, passe par un maximum pour ensuite décroître ; ce comportement reflète celui de la moyenne thermique de la densité d'états au niveau de Fermi (voir figure 5). Pour conclure ce paragraphe, nous soulignons qu'un formalisme unique, applicable à des situations totalement différentes, permet de décrire une susceptibilité qui évolue d'un comportement de type Pauli à un comportement de type Curie quand $\frac{U}{W}$ croit.

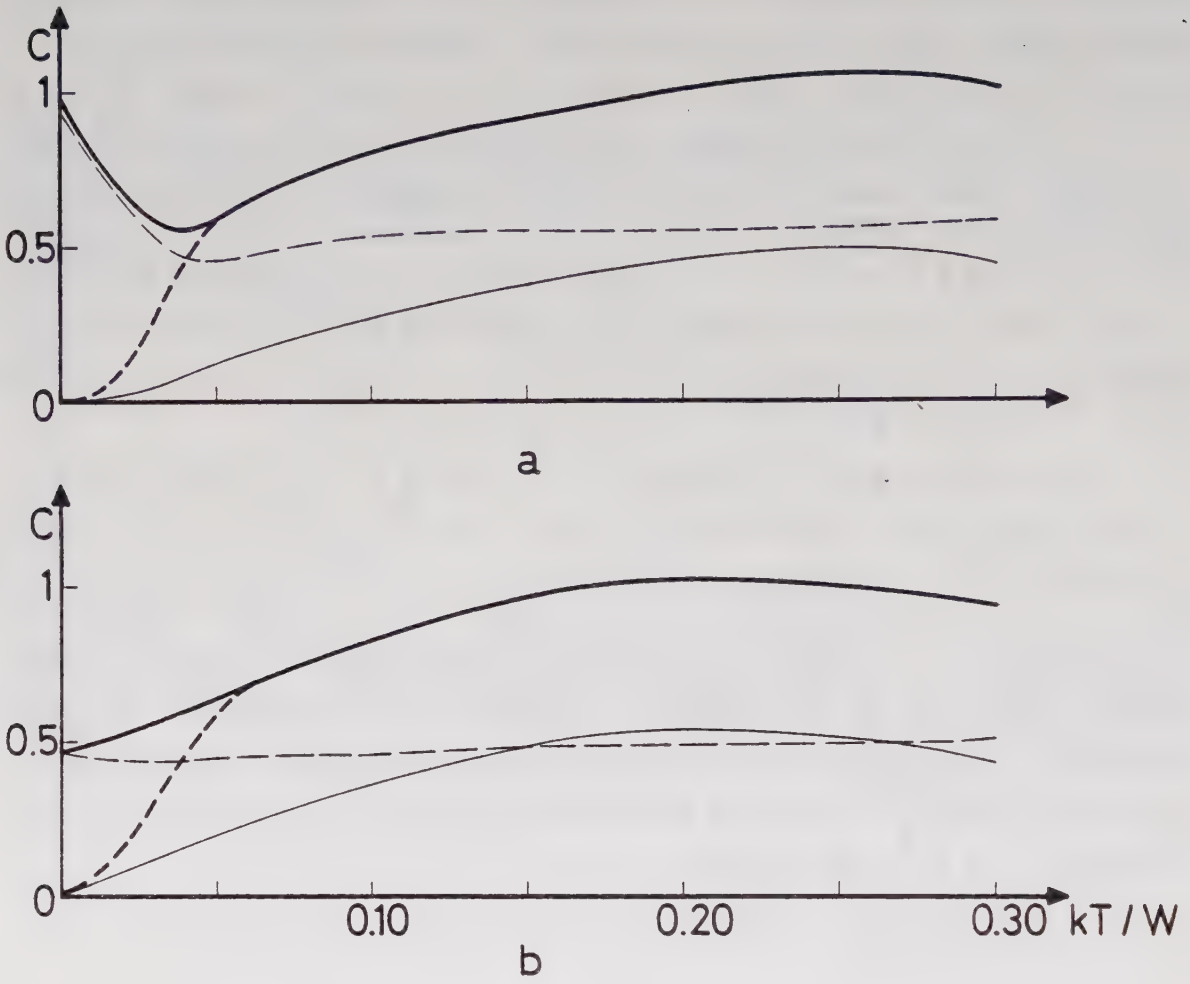


Fig. 10 : Variation thermique de la chaleur spécifique :

a) pour U/W = 1,5

b) pour U/W = 0,5

———— Trait continu fin : contribution électronique C_1

— — — — — Trait pointillé fin : contribution des fluctuations de champ d'échange C_2

———— Trait continu épais : chaleur spécifique totale

— — — — — Trait pointillé épais : allure de la chaleur spécifique totale dans un modèle quantique.

b) Chaleur spécifique

Nous avons calculé la chaleur spécifique en utilisant les formules (59) et (64). Les résultats sont portés sur les figures 10a ($\frac{U}{W} = 1,5$) et 10b ($\frac{U}{W} = 0,5$), la densité d'états non perturbée étant de forme semi-elliptique. La chaleur spécifique (formule 64) est la somme de deux termes : le premier $C_1 = -\frac{T}{N}\frac{\partial^2\Omega_0}{\partial T^2}$ représente la chaleur spécifique d'un gaz d'électrons indépendants décrit par la densité d'états CPA, le second

$$C_2 = -\frac{T}{N}\int\left\{\frac{\delta^2\Omega_0}{\partial T\,\delta\rho(\mu_1)} - \frac{1}{T}\frac{\delta\Omega_0}{\delta\rho(\mu_1)}\right\}\frac{\Delta\rho^*(\mu_1)}{\Delta T}\,d\mu_1$$

provient de la variation thermique de la probabilité de champ d'échange. Par soucis de clarté, nous avons tracé ces deux contributions séparément. Pour $\frac{U}{W} = 1,5$ (figure 10a) C_1 s'annule à température nulle, avec une tangente horizontale, ce qui correspond à l'accroissement, depuis une valeur nulle, de la densité d'états au niveau de Fermi lorsque la température croit (transition métal isolant), alors que pour $\frac{U}{W} = 0,5$, C_1 est, à basses températures, une fonction linéaire de T, comme dans tout métal normal.

On constate d'autre part que, pour $\frac{U}{W} = 0,5$, C_2 est presque indépendant de la température, et reste proche de 0,5 (en unités réduites). Cette valeur correspond à la chaleur spécifique classique des fluctuations du champ d'échange, qui sont pilotées par un potentiel $V(\mu)$ quasi quadratique (comparer à l'allure gaussienne de $p(\mu)$ sur la figure 2). Par contre, pour $\frac{U}{W} = 1,5$, $p(\mu)$ (figure 1) passe d'une forme en double pic, pour $T < T_f$ à une allure de type gaussien pour $T \gg T_e$, comportement qui se reflète sur celui de C_2 qui décroit d'une valeur proche de 1 à température nulle (qui correspond au fait que le potentiel $V(\mu)$ peut être considéré comme formé de deux puits harmoniques indépendants centrés à $+\mu_0$) pour atteindre une valeur proche de 0,5 à haute température (un seul puit harmonique). C'est donc manifestement le caractère classique des fluctuations qui conduit à prédire une chaleur spécifique non nulle à température nulle. La ligne pointillée, sur les figures 10a et 10b, suggère l'allure du comportement exact de la chaleur spécifique que l'on devrait obtenir en tenant compte, par exemple par un modèle d'Einstein, du caractère quantique des fluctuations de champ d'échange. Un tel traitement [12] impliquerait de traiter explicitement la dynamique des fluctuations.

c) Discussion

Nous tenons tout d'abord à souligner que, bien que les calculs précédents aient été effectués avec une densité d'états sans structures pour éviter de produire des résultats non généraux, notre méthode peut être étendue sans aucune difficulté à toute forme de densité d'états non perturbée. Nous rappelons d'autre part que pour $\frac{U}{W}$ suffisamment grand, et pour des réseaux pas trop compliqués, l'état d'équilibre, à température nulle, d'un système électronique de Hubbard correspondant à un électron par atome est antiferromagnétique. Notre calcul, bien qu'il prédise une température de Curie négative, a peu de chances d'être valable à basses températures. Ceci n'est en fait dû qu'à des raisons techniques : un calcul thermodynamique pour un système self-consistant comportant de l'ordre à courte distance [13] semble actuellement totalement impraticable.

Nous avons déjà noté que le caractère classique des fluctuations impliquait un comportement aphysique de la chaleur spécifique à basses températures. Les conséquences de cette approximation classique sont moins importantes pour les autres fonctions de réponses. En effet la susceptibilité magnétique (35) peut être écrite comme la dérivée totale de l'aimantation électronique par rapport au champ magnétique, et Ξ (formule 66) s'identifie à la dérivée totale du nombre d'électrons par rapport à l'énergie de Fermi. Ces deux quantités (aimantation électronique et nombre d'électrons) sont évaluées à partir de la densité d'états CPA à l'aide de facteurs thermiques quantiques. Par contre la chaleur spécifique (formule 64) est proportionnelle à la dérivée totale par rapport à la température de l'entropie qui est la somme d'une contribution purement électronique et d'un terme classique de fluctuations. Notons d'autre part que notre traitement conduit, dans le cas métallique ($\frac{U}{W} < 4/3$), à une susceptibilité qui dépend linéairement de la température, et non quadratiquement comme le prédit la théorie des paramagnons [1]. Notre résultat est, comme l'on montré Murata et Doniach [14], une conséquence immédiate de l'introduction classique des fluctuations. Notre modèle présente cependant l'avantage d'être approximativement valide pour toute valeur de U/W, et d'interdire l'apparition d'une instabilité de Stoner, en prévoyant une condensation progressive des fluctuations de spin qui construisent des moments magnétiques localisés.

VII - CONCLUSION

Nous avons étudié la thermodynamique et les fonctions de réponse statiques du modèle de Hubbard, dans le cas d'une bande électronique demi-remplie, en caractérisant l'état d'équilibre du système par le paramètre d'ordre fonctionnel $\mathcal{P}(\mu)$, la densité de probabilité de champ d'échange sur un site. Cette fonction, utilisée comme un paramètre variationnel, a été définie de façon autocohérente en minimisant le grand potentiel. Nous avons ainsi tenu compte, de façon classique, des fluctuations de champ d'échange sans nous servir d'un quelconque postulat heuristique, en incorporant dans le grand potentiel la contribution des excitations de basse énergie du système, qui correspond à des modifications locales du champ d'échange, et non à des excitations délocalisées associées à transitions électroniques vers des états innoccupés.

Notre résultat principal, en ce qui concerne les propriétés de l'état d'équilibre, est la disparition des deux transitions de phase prédites par la théorie du champ moyen, et la mise en évidence d'une température caractéristique T_f qui sépare un régime isolant de mobilité, comportant des moments quasi localisés, d'un régime conducteur associé à des fluctuations de spin. Manifestement, pour $\frac{U}{W}$ nettement supérieur à 1, et dans le domaine de températures physiquement accessible, nous retrouvons toutes les caractéristiques de l'isolant de Mott. Par contre, pour $\frac{U}{W}$ petit, le modèle décrit un élargissement de la densité d'états électronique, dû à un large spectre de fluctuations du champ d'échange, le système restant métallique. Nous retrouvons, à température nulle, le diagramme de phase obtenu dans l'approximation du champ moyen, ce qui prouve que ce sont les fluctuations classiques du champ d'échange qui sont responsables de la disparition des transitions de phase.

En ce qui concerne les fonctions de réponse, nous avons montré qu'un formalisme unique permettait de rendre compte

i) pour les grandes valeurs de $\frac{U}{W}$, d'une susceptibilité magnétique de type Curie-Weiss, même pour des températures largement supérieures à T_f, c'est-à-dire en absence de moments magnétiques locaux bien définis.

ii) pour les petites valeurs de $\frac{U}{W}$, d'une susceptibilité de Pauli renforcée avec une dépendance en température similaire à celle prédite par les

théories classiques de fluctuations de spin.

En passant, notre traitement a permis de clarifier la nature du spectre d'excitations du système, en permettant de définir une densité d'états effective d'excitations au niveau de Fermi, qui ne s'identifie pas avec la densité d'états électronique.

Notre théorie doit cependant être améliorée, pour obtenir une description correcte des propriétés basses températures du système, en particulier une chaleur spécifique qui ne violepas le principe de Nernst, et une dépendance en température de la susceptibilité magnétique qui soit en accord avec les prédictions de la théorie des paramagnons [1]. Ceci implique de traiter les fluctuations du champ d'échange en utilisant un formalisme quantique, c'est-à-dire de renoncer à l'approximation statique de l'intégrale fonctionnelle. Hertz [15] a d'ailleurs montré que cette approximation, qui néglige la dynamique dans le temps imaginaire, c'est-à-dire la non commutativité des opérateurs de champ, perd sa validité, jusqu'à changer la dimensionalité effective du système, lorsque la température tend vers zéro. Bien que ce problème soit bien documenté (voir chapitre VI), il semble que les différents traitements de la dynamique imaginaire ne permettent pas d'obtenir des résultats quantitatifs valides dans tout le domaine de U/W. De notre point de vue, une approche ayant beaucoup plus de sens physique consisterait à tenir compte explicitement, dans le formalisme de l'intégrale fonctionnelle, de la dynamique dans le temps réel des champs d'échange et de Coulomb. C'est d'ailleurs ce que nous tentons de faire dans les deux chapitres qui suivent.

Notons enfin que,comme dans le chapitre précedant, nous avons négligé tout ordre à courte ou longue distance. Nous montrons, dans l'annexe IV, que la prise en compte de l'ordre antiferromagnétique à longue distance par l'introduction de deux sous-réseaux permet d'évaluer la susceptibilité magnétique en phase ordonnée, et conduit tout naturellement à une chaleur spécifique qui vérifie le principe de Nernst.

REFERENCES

1 S.Ma,M.Béal-Monod,D.Fredkin,Phys.Rev.174,227 (1968)

2 W.Evenson,J.Schrieffer,S.Wang,J.Appl.Phys.41,1199 (1970)

3 D.Hamann,J.Schrieffer,inMagnetism(H.Suhl editor),vol V,p237-252. Academic Press.(1971)

4 J.Hubbard,Phys.Rev.B19,2626 (1979),et 20,4584 (1979)

5 H.Hasegawa,J.Phys.SOc.Jap.49,178 (1980),et 49,963 (1980)

6 M.Cyrot in Electron correlation and magnetism in narrow band systems (T.Moriya editor),p51-54,Springer Verlag (1981)

7 J.Langer,Ann.Phys.N.Y.41,108 (1967)

8 F.Ducastelle,F.Gautier,J.Phys.F.6,2039 (1976)

9 P.Soven,Phys.Rev.156,809 (1967)

10 E.Economou,M.Cohen,Phys.Rev.B5,2931 (1972)

11 J.Rudnick,D.Jasnow,Phys.Rev.B24,2760 (1981)

12 S.Doniach,S.Engelsberg,Phys.Rev.Lett.17,750 (1966)

13 L.Gray,T.Kaplan,Phys.Rev.B24,1872 (1981)

14 K.Murata,S.Doniach,Phys.Rev.Lett.29,285 (1972)

15 J.Hertz,Phys.Rev.B14,1165 (1976)

V

PROPAGATION DANS UN MILIEU VARIANT ALEATOIREMENT DANS LE TEMPS

PROPAGATION DANS UN MILIEU VARIANT ALEATOIREMENT DANS LE TEMPS

1 - MOTIVATION

Nous montrons, dans l'annexe I, que la fonction de partition d'un système électronique en interaction, où le potentiel d'interaction est à deux corps, peut être transformée, en utilisant la relation de Hubbard-Stratanovitch et l'opérateur de Dyson, en une intégrale fonctionnelle de fonctions de partitions d'électrons indépendants, interagissant avec des champs extérieurs variant avec le "temps" imaginaire. La même transformation peut être effectuée directement sur l'opérateur d'évolution du système électronique, qui devient alors la somme, sur toutes les histoires possibles des champs extérieurs, d'opérateurs d'évolution à un corps interagissant avec ces champs extérieurs.

L'opération d'évolution du hamiltonien de Hubbard s'écrit alors :

$$U(t) = \int \prod_i \mathcal{D}\mu_i(s)\, \mathcal{D}\nu_i(s)\; T_s \left[e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t H(\{\mu_i(s),\nu_i(s)\})\,ds} \right]$$

avec $$H(\{\mu_i(s),\nu_i(s)\}) = \sum_{\langle i,j\rangle,\sigma} t_{ij}\, a^+_{i\sigma} a_{j\sigma} + \sum_i \left\{ -\frac{U}{2}\mu_i(s)\cdot \left[n_i{\uparrow}(s) - n_i{\downarrow}(s) \right] + \frac{U}{2}\nu_i(s)\cdot\left[n_i{\uparrow}(s) + n_i{\downarrow}(s) \right] + \frac{U}{4}\left[\mu_i^2(s) - \nu_i^2(s) \right] \right\}$$

Nous nous proposons d'obtenir une approximation de $U(t)$ en considérant que le champ $\{\mu_i(s),\nu_i(s)\}$ est stochastique, ou plus précisément qu'il est un processus de Markov, dont les caractéristiques seront définies de façon autocohérente.

Afin de mettre en oeuvre ce programme, nous nous proposons, dans ce chapitre, d'étudier, indépendemment du modèle de Hubbard, la propagation d'électrons indépendants dans un milieu stochastique évoluant de façon markovienne. Après quelques rappels mathématiques sur les notions de processus de Markov, file d'attente, et processus de Fokker-Planck, nous développerons une solution due à Kubo[1], dans un formalisme original d'"espace augmenté". Ce formalisme nous permettra d'élaborer une généralisation de l'approximation du potentiel autocohérent dont quelques applications seront développées.

2 - RAPPELS SUR LES PROCESSUS DE MARKOV, LES FILES D'ATTENTE, ET LES PROCESSUS DE FOKKER-PLANCK

Ces notions sont particulièrement bien exposées dans le livre de Feller[2]. On insistera ici sur l'aspect "physique", en ne prétendant pas à une stricte rigueur mathématique.

A - Processus de Markov

Considérons un système physique pouvant se trouver dans un certain nombre fini d'états différents, notés α_1, α_2, α_3,..... Ce système a une évolution décrite par un processus de Markov stationnaire si, connaissant l'état α_j qu'il occupe à l'instant t_1, la probabilité de le trouver dans l'état α_i à tout instant ultérieur t_2 ne dépend que de l'intervalle de temps t_2-t_1, et est donc indépendante de toute l'histoire du système antérieure au temps t_1. Nous noterons $P_{ij}(t_2-t_1)$ cette probabilité conditionnelle.

(Remarquons que l'ordre des indices i et j diffère de celui utilisé dans les ouvrages de mathématiques).
Si l'on suppose que $P_{ij}(\tau)$ est une fonction différentiable de l'intervalle de temps τ, on obtient, pour τ petit :

$$P_{ij}(\tau) = \delta_{ij} + \dot{P}_{ij} \cdot \tau + \dots \qquad (1)$$

où $\dot{P}_{ij}$ est nommée matrice de transition du processus de Markov.

La condition de normalisation de la probabilité :

$$\sum_i P_{ij}(\tau) = 1 \qquad (2)$$

implique la relation

$$\sum_i \dot{P}_{ij} = 0 \qquad (3)$$

On peut alors interpréter $\dot{P}_{ii}$, qui est manifestement positif, comme l'inverse du "temps de vie" de l'état i, et $-\dot{P}_{ij}$, qui est manifestement positif aussi, comme la probabilité de transition par unité de temps de l'état j vers l'état i.

La définition du processus de Markov stationnaire conduit immédiatement à la relation de Chapman-Kolmogorov :

$$P_{ij}(t) = \sum_k P_{ik}(t-\tau)\, P_{kj}(\tau) \qquad \forall \tau \in [0,t] \qquad (4)$$

qui donne

$$P_{ij}(t+dt) = \sum_k P_{ik}(t)\, P_{kj}(dt)$$

soit, en utilisant (1)

$$\frac{dP_{ij}}{dt} = \sum_k P_{ik}(t)\, \dot{P}_{kj} \qquad (5)$$

qui est appelée traditionnellement équation d'évolution "backward".

On peut d'autre part écrire

$$P_{ij}(t+dt) = \sum_k P_{ik}(dt)\, P_{kj}(t)$$

qui conduit à l'équation d'évolution "forward" :

$$\frac{dP_{ij}}{dt} = \sum_k \dot{P}_{ik}\, P_{kj}(t) \qquad (6)$$

dont la solution formelle est

$$P(t) = e^{t\dot{P}}$$

L'équation d'évolution "forward" apparaît donc, à des facteurs i et $\hbar$ près, identique à l'équation de Schrödinger d'un système quantique :

$$i\hbar \frac{d}{dt} U = H\, U(t)$$

P(t) joue le rôle de l'opérateur d'évolution $U(t)$, $\dot{P}$ celui de l'hamiltonien H. L'équivalent de la fonction d'onde $|\Psi(t)\rangle$ est alors le vecteur dont les composantes $\{p_i(t)\}$ forment le jeu de probabilités instantanées de trouver le système dans les états $\{i\}$. Cette analogie nous sera très utile par la suite.

Une remarque physique s'impose : lorsque le système évolue, il perd rapidement la mémoire de l'état initial dans lequel il a été préparé. On s'attend donc du moins pour un système ergodique, à ce que la quantité $P_{ij}(t)$ tende, pour t infini, vers un nombre p_i^* indépendant de j, autrement dit que, au bout d'un temps infini, la probabilité p_i^* de trouver le système dans l'état i soit indépendante de l'état initial j, et corresponde donc à la probabilité à priori de trouver le système dans l'état i. Cette probabilité à priori doit être stationnaire dans le temps, et l'on doit donc avoir :

$$\lim_{t\to\infty} P_{ij}(t) = p_i^* \qquad \forall j \tag{7}$$

$$\sum_j P_{ij}(t)\, p_j^* = p_i^* \qquad \forall t > 0$$

Ces relations signifient mathématiquement que

- le vecteur de composantes $\{p_i^*\}$ est vecteur propre de $\dot{P}$ associé à la valeur propre 0. (Son existence est assurée au vu de la relation (3)). La condition d'ergodicité implique que cette valeur propre doit être non dégénérée.

- les valeurs propres de $\dot{P}$ ont toutes une partie réelle négative.

On pourra trouver une démonstration de ces affirmations dans le livre de Feller[2].

Pour paraphraser la mécanique quantique, nous supposerons que la matrice de transition $\dot{P}$, qui définit entièrement un processus de Markov stationnaire, est diagonalisable (ce n'est pas le cas général). Nous noterons $|\tilde{\alpha}\rangle$ le vecteur propre associé à la valeur propre $-\alpha$. Soit alors Q la forme quadratique qui définit le produit scalaire pour lequel :

- la base propre $|\tilde{\alpha}\rangle$ est orthonormée
- la somme des composantes de $|\tilde{0}\rangle$ vaut 1

Manifestement $\dot{P}$ s'écrit alors

$$\dot{P} = \sum_{\alpha} |\tilde{\alpha}\rangle (-\alpha) \langle\tilde{\alpha}| Q$$

et (8)

$$P(t) = \sum_{\alpha} |\tilde{\alpha}\rangle e^{-\alpha t} \langle\tilde{\alpha}| Q$$

Si l'on note $|j\rangle$ le vecteur dont la $i^{\text{ième}}$ composante vaut δ_{ij}, la relation (7) devient

$$\lim_{t\to\infty} \sum_{\alpha} |\tilde{\alpha}\rangle e^{-\alpha t} \langle\tilde{\alpha}| Q |j\rangle = |\tilde{0}\rangle$$

(car $|\tilde{0}\rangle$ est le vecteur colonne de composantes $\{p_i^*\}$)

soit $\langle\tilde{0}| Q |j\rangle = 1$ (9)

(car seule la valeur propre $-\alpha = 0$ associée à $|\tilde{0}\rangle$ n'est pas négative)

Autrement dit les composantes du vecteur ligne $\langle\tilde{0}| Q$ sont toutes égales à 1, relation qui nous sera extrêmement utile par la suite, pour calculer des moyennes.

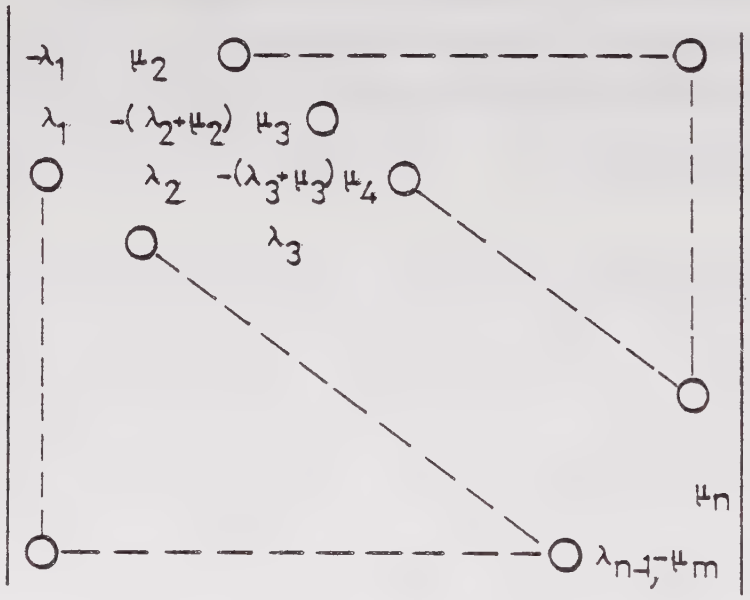
B - File d'attente

Une file d'attente est un cas particulier de processus de Markov, dont la matrice de transition est soumise à la condition suivante

$$\dot{P}_{ij} = 0 \quad \text{si} \quad |i-j| > 1$$

Autrement dit, pour une file d'attente, le système ne peut transiter de l'état i que vers les états i-1 ou i+1, ses "plus proches voisins".

La matrice de transition $\dot{P}_{ij}$ est alors de forme tridiagonale :



On trouve alors la distribution de probabilité stationnaire :

$$p_k^* = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 \cdot \ldots \cdot \lambda_{k-1}}{\mu_2 \cdot \mu_3 \cdot \mu_4 \cdot \ldots \cdot \mu_k} \cdot p_1^*$$

La matrice de transition est toujours diagonalisable, ses valeurs propres sont toutes réelles négatives ou nulles, et la forme quadratique Q associée au produit scalaire rendant la base propre orthonormée vaut

$$Q_{ij} = \frac{1}{p_i^*}\,\delta_{ij} \tag{10}$$

C - Processus de Fokker-Planck, ou diffusion

Un processus de Fokker-Planck peut être considéré comme la généralisation à un continuum d'états de la notion de file d'attente. Au lieu d'être numérotés par l'indice j, les états sont repérés par le nombre réel x. La base des états est formée de la famille $|x\rangle$ (en utilisant les notations de Dirac de la mécanique quantique) et la relation de fermeture s'écrit alors

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle\langle x|\,dx = \mathbb{1}$$

On peut imaginer x comme étant la position d'une particule soumise au mouvement brownien ; elle ne peut évidemment se mouvoir qu'en transitant vers les positions "immédiatement adjacentes" : son mouvement, s'il n'est pas différentiable, est en tous cas continu.

Imaginons une file d'attente où la distance Δx entre deux états consécutifs est constante. Soit $p_j \Delta x$ la probabilité, à l'instant t de trouver la particule à une distance inférieure à $\Delta x/2$ du point x_j s'étant donné des conditions initiales pour cette probabilité à l'instant 0.
L'équation d'évolution de cette probabilité est alors, au vu de l'équation "forward" (6) :

$$\frac{dp_j}{dt} = \lambda_{j-1}\,p_{j-1} - (\lambda_j + \mu_j)\,p_j + \mu_{j+1}\,p_{j+1} \tag{11}$$

En supposant que les probabilités par unité de temps μ et λ sont des fonctions deux fois dérivables de la position :

$$\lambda_{j+1} \sim \lambda_j + \Delta x \frac{d\lambda_j}{dx} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{d^2\lambda_j}{dx^2}$$

$$\mu_{j+1} \sim \mu_j + \Delta x \frac{d\mu_j}{dx} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{d^2\mu_j}{dx^2}$$

$$\rho_{j+1} \sim \rho_j + \Delta x \frac{d\rho_j}{dx} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{d^2\rho_j}{dx^2}$$

la relation (12) s'écrit

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left[\Delta x (\lambda - \mu)\rho\right] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[\Delta x^2 \left[\lambda + \mu\right]\rho\right]$$

Remarquons que la quantité $\Delta x\ (\lambda_j - \mu_j)$ s'identifie à la dérivée par rapport au temps de la valeur moyenne de la distance de la particule au point j :

$$\Delta x(\lambda_j - \mu_j) = \frac{d}{dt} \sum_k (x_k - x_j)\, P_{kj}(t) = v(x_j)$$

qui est une mesure de la valeur moyenne de la "vitesse" de la particule lorsqu'elle est située en x_j.

De même la quantité $\Delta x^2(\lambda+\mu)$ s'identifie à la dérivée par rapport au temps du deuxième moment de l'écart en position de la particule :

$$\Delta x^2(\lambda_j+\mu_j) = \frac{d}{dt}\sum_k (x_k - x_j)^2 P_{kj}(t) = \sigma^2(x_j)$$

Avec ces définitions, on obtient l'équation de Fokker-Planck :

$$\frac{\partial}{\partial t} p[x,t] = -\frac{\partial}{\partial x}\left[v(x)\,p(x,t)\right] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[\sigma^2(x)\,p(x,t)\right]$$

où p(x,t) est la densité de probabilité de trouver le système dans l'état x au temps t , compte tenu des conditions initiales.

Si maintenant on définit $p(x,t_1,y,t_2)$ comme la densité de probabilité de trouver le système en x à l'instant t_1, sachant qu'il était en y à l'instant t_2, on constate que cette quantité ne dépend que de l'intervalle de temps $\tau = t_1 - t_2$. Nous la noterons $p(x,\tau;y)$. C'est la généralisation continue de la probabilité conditionnelle $P_{ij}(\tau)$ définie au paragraphe A. La généralisation continue de l'équation d'évolution forward (6) devient

$$\frac{\partial}{\partial \tau} p(x,\tau;y) = -\frac{\partial}{\partial x}\left[v(x)\,p(x,\tau;y)\right] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[\sigma^2(x)\,p(x,\tau,y)\right] \quad (12)$$

et l'analogue de la matrice de transition $\dot{P}$ est l'opérateur de Fokker-Planck :

$$F_p = -\frac{\partial}{\partial x}\left[v(x)\,\cdot\quad\right] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[\sigma^2(x)\,\cdot\;\right] \quad (13)$$

La densité de probabilité stationnaire $p^*(x)$ est vecteur propre de Fp associé à la valeur propre 0 ; elle vérifie donc :

$$v(x)\,p^*(x) = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left[\sigma^2(x)\,p^*(x)\right] \qquad (14)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p^*(x)\,dx = 1$$

Généralisant le résultat obtenu pour les files d'attente, on trouve que l'opérateur de Fokker-Planck doit être symétrique pour le produit scalaire défini par l'opérateur

$$Q = \iint dx\,dy\,|x\rangle \frac{1}{p^*(x)}\,\delta(x-y)\langle y|$$

en effet, pour toutes fonctions f(x) et g(y) :

$$\langle f|Q|F_p(g)\rangle = \int dx\, f(x)\frac{1}{p^*(x)}\,F_p(g)_x$$

$$= \int dx\, F_p(f)_x \frac{1}{p^*(x)}\,g(x) \qquad \text{en utilisant (14) et (15)}$$

$$= \langle F_p(f)|Q|g\rangle$$

On en déduit que l'opérateur de Fokker-Planck est diagonalisable, que ses vecteurs propres sont orthogonaux relativement au produit scalaire défini par Q, et que ses valeurs propres sont réelles (donc négatives ou nulles). Appelant $|\tilde{n}\rangle$ la fonction propre de F_p associée à la valeur propre $-\lambda_n$, la densité de probabilité $p(x, \tau ; y)$, solution de l'équation de Fokker-Planck, s'écrit :

$$p(x,\tau,y) = \langle x | Q \sum_n \left\{ |\tilde{m}\rangle e^{-\lambda_n \tau} \langle \tilde{n}| \right\} Q |y\rangle \qquad (15)$$

Il apparaît donc que l'étude des processus de Markov, files d'attente et processus de Fokker-Planck peut se faire en utilisant un formalisme isomorphe à celui de la mécanique quantique : notations matricielles pour les systèmes discrets, notations opérationnelles de Dirac pour les diffusions. Cette analogie de formalisme va nous permettre de traiter d'une façon unifiée le couplage d'un système quantique avec un système stochastique en introduisant l'"espace augmenté".

3 - POSITION DU PROBLEME . NOTION D'ESPACE AUGMENTE

Considérons une particule quantique en interaction avec un milieu extérieur qui subit une évolution aléatoire décrite par un processus de Markov. Les états du système extérieur seront notés par des lettres grecques $\alpha, \beta \ldots$, et les états de la particule quantique par des symboles latins : $|i\rangle$, $|j\rangle$ etc...

Le hamiltonien de la particule est une variable aléatoire :

$H(t) = H_0 + V(t)$ où H_0 est l'hamiltonien de la particule en absence d'interaction, et $V(t)$ l'hamiltonien stochastique dû à l'interaction avec le milieu extérieur. Lorsque le système extérieur est dans l'état générique α, l'hamiltonien d'interaction vaut V_α.

Anderson[2], puis Kubo[1], ont traité ce problème, avec l'idée de l'appliquer à l'étude du rétrécissement par le mouvement des raies de résonnance magnétique en présence d'un bruit magnétique. On peut aussi penser à

l'interaction d'électrons avec les vibrations classiques d'un réseau, à suffisamment haute température.

Nous allons développer la solution de Kubo, dans un formalisme, différent, utile pour les approximations.

Appelons $\mu(t)$ la variable aléatoire qui prend les valeurs $\alpha,\beta\ldots$, le potentiel d'interaction $V(t)$ s'écrit alors $V(\mu(t))$, et il s'agit d'évaluer l'intégrale fonctionnelle :

$$U(t) = \int \mathcal{P}[\mu(s)]\, \mathcal{D}\mu(s)\; U(t, \mu(s)) \tag{16}$$

où $\mathcal{P}(\mu(s))$ est la densité de probabilité que le système extérieur ait, dans l'intervalle de temps $[o,t]$, l'histoire $\mu(s)$, et où

$$U(t,\mu(s)) = T_s\, e^{-\frac{i}{\hbar}\int_o^t [H_o(s) + V(\mu(s))]\, ds}$$

est l'opérateur d'évolution de la particule quantique lorsque le milieu extérieur subit l'histoire $\mu(s)$. $U(t)$ est la moyenne statistique de l'opérateur d'évolution associé à chacune des histoires.

Définissons

$$U_{\alpha\beta}(t) = \int_{\substack{\alpha \\ t \\ \beta \\ o}} \mathcal{P}[\mu(s)]\; U(t,\mu(s))\, \mathcal{D}\mu(s)$$

qui est la moyenne de l'opérateur d'évolution sur toutes les histoires débutant à l'instant 0 dans l'état β, et finissant à l'instant t dans l'état α. Si p^*_β est la probabilité à priori de trouver le milieu extérieur dans l'état β, on a de toute évidence :

$$U(t) = \sum_{\alpha,\beta} U_{\alpha\beta}(t)\, p^*_\beta \tag{17}$$

Nous allons établir le système d'équations différentielles dont les $U_{\alpha\beta}$ sont solutions. En utilisant d'une part l'équation de Schrödinger pour l'opérateur d'évolution, et d'autre part l'équation d'évolution "forward" pour le processus de Markov de matrice de transition $\dot{P}$, on obtient :

$$U_{\alpha\beta}(t+dt) = \sum_{\gamma} \int \mathcal{P}_{\alpha,\gamma}(\mu(s))_{t+dt,\,t} \; \mathcal{P}_{\gamma\beta}(\mu(s))_{t\,0} \, \mathcal{D}\mu(s) \times$$

$$\left[1 - \frac{i}{\hbar}\int_{t}^{t+dt} (H_0(s) + V(\mu(s)))\,ds\right] \cdot T_s \, e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t (H_0(s)+V[\mu(s)])\,ds}$$

soit

$$U_{\alpha\beta}(t+dt) = U_{\alpha\beta}(t) + dt\left[\sum_{\gamma} \dot{P}_{\alpha\gamma} U_{\gamma\beta}(t) - \frac{i}{\hbar}\left[H_0 + V_\alpha\right] U_{\alpha\beta}(t)\right]$$

et finalement :

$$i\hbar \frac{d}{dt} U_{\alpha\beta} = \left[H_0 + V_\alpha\right] U_{\alpha\beta} + i\hbar \dot{P}_{\alpha\gamma} U_{\gamma\beta}$$

Si l'on forme le produit tensoriel de l'espace de Hilbert des états quantiques de la particule avec l'espace des états de milieu extérieur, qui constitue ce que Mookerjee[4] a appelé dans un autre contexte l'espace augmenté, d'élément générique $|i,\alpha\rangle$ et si l'on note

$$\langle i,\alpha|\,\tilde{U}\,|j,\beta\rangle = \langle i|\,U_{\alpha\beta}\,|j\rangle \; ; \; \langle i,\alpha|\,\tilde{V}\,|j,\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}\langle i|V_\alpha|j\rangle \; ,$$

l'"équation de Schrödinger" :

$$i\hbar \frac{d}{dt}\tilde{U} = \left[H_0 \otimes \mathbb{1}_{ext} + \tilde{V} + i\hbar\, \mathbb{1}_{quantique} \otimes \dot{P} \right] \tilde{U} \qquad (18)$$

décrit l'évolution de la particule d'hamiltonien libre H_0, et du milieu extérieur d'"hamiltonien" $i\hbar \dot{P}$, interagissant via le potentiel $\tilde{V}$.
En supposant que le processus de Markov, de matrice de transition P, ne possède qu'un seul état stationnaire $|\tilde{o}\rangle$ de composantes p^*_α, qu'il est diagonalisable et définit la forme quadratique Q, l'équation 17, compte tenu de 9, devient

$$\langle i | U(t) | j \rangle = \langle i, \tilde{o} | (\mathbb{1} \otimes Q)\, \tilde{U} | j, \tilde{o} \rangle \qquad (19)$$

Autrement dit pour trouver l'opérateur d'évolution moyen de la particule quantique, il suffit

- de résoudre l'équation de Schrödinger 18, écrite dans l'espace augmenté (son hamiltonien n'est plus hermitique)

- de projeter le résultat obtenu sur l'état stationnaire du processus de Markov décrivant l'évolution du système extérieur.

4 - UN EXEMPLE SIMPLE : LE RETRECISSEMENT PAR LE MOUVEMENT

Considérons un spin 1/2 en présence d'un champ magnétique aléatoire h(t) orienté parallèlement à l'axe des z.

Son hamiltonien s'écrit $H(t) = -S_z\, h(t)$

Supposons d'autre part que le champ magnétique h(t) ne peut prendre que deux valeurs, $\mp H$, c'est-à-dire que le milieu extérieur ne peut occuper que les deux états $|+\rangle$ et $|-\rangle$, l'évolution du milieu extérieur étant décrite par le processus aléatoire de matrice de transition

$$\dot{P} = \begin{vmatrix} -\lambda & \lambda \\ \lambda & -\lambda \end{vmatrix}$$

λ^{-1} est alors la probabilité par unité de temps de retournement du champ magnétique h.
L'espace de Hilbert des états quantiques du système a pour base $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$, l'espace augmenté est donc engendré par les vecteurs

$$|\uparrow,+\rangle , |\uparrow,-\rangle , |\downarrow,+\rangle , |\downarrow,-\rangle$$

Le hamiltonien $\tilde{H}$ du système, écrit dans l'espace augmenté, a pour matrice :

$$\tilde{H} = \begin{array}{c} \begin{matrix} |\uparrow+\rangle & |\uparrow-\rangle & |\downarrow+\rangle & |\downarrow-\rangle \end{matrix} \\ \begin{vmatrix} -H-i\hbar\lambda & i\hbar\lambda & 0 & 0 \\ i\hbar\lambda & H-i\hbar\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H-i\hbar\lambda & i\hbar\lambda \\ 0 & 0 & \hbar\lambda & -H-i\hbar\lambda \end{vmatrix} \end{array}$$

Les états de spin $\uparrow$ sont donc découplés des états de spin $\downarrow$. Nous restreignons donc l'étude aux états de spin $\uparrow$, les résultats correspondant au spin $\downarrow$ seront obtenus en changeant H en -H.

L'Hamiltonien augmenté des états de spin $\uparrow$ est donc

$$\tilde{H}_{\uparrow} = \begin{vmatrix} |\uparrow+\rangle & |\uparrow-\rangle \\ -H-i\hbar\lambda & i\hbar\lambda \\ i\hbar\lambda & H-i\hbar\lambda \end{vmatrix}$$

$\dot{P}$ possède deux valeurs propres : 0 et -2λ et est donc diagonalisable dans la base $|\tilde{o}\rangle$, $|\tilde{2\lambda}\rangle$. Les composantes de $|\tilde{o}\rangle$ sont (1/2, 1/2) et celles de $|\tilde{2\lambda}\rangle$ sont (1/2, -1/2). La forme quadratique définissant le produit scalaire est

$$Q = \begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{vmatrix}$$

et l'on a bien $\langle\tilde{o}|Q = (1,1)$

L'opérateur d'évolution dans l'espace augmenté

$$\tilde{U}_{\uparrow}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}t\tilde{H}_{\uparrow}}$$

a pour transformée de Laplace la fonction de Green

$$\tilde{G}_{\uparrow}(z) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^{\infty} \tilde{U}_{\uparrow}(t)\, e^{izt/\hbar}\, dt = \frac{1}{z - \tilde{H}_{\uparrow}}$$

qui est définie uniquement pour Im z > o

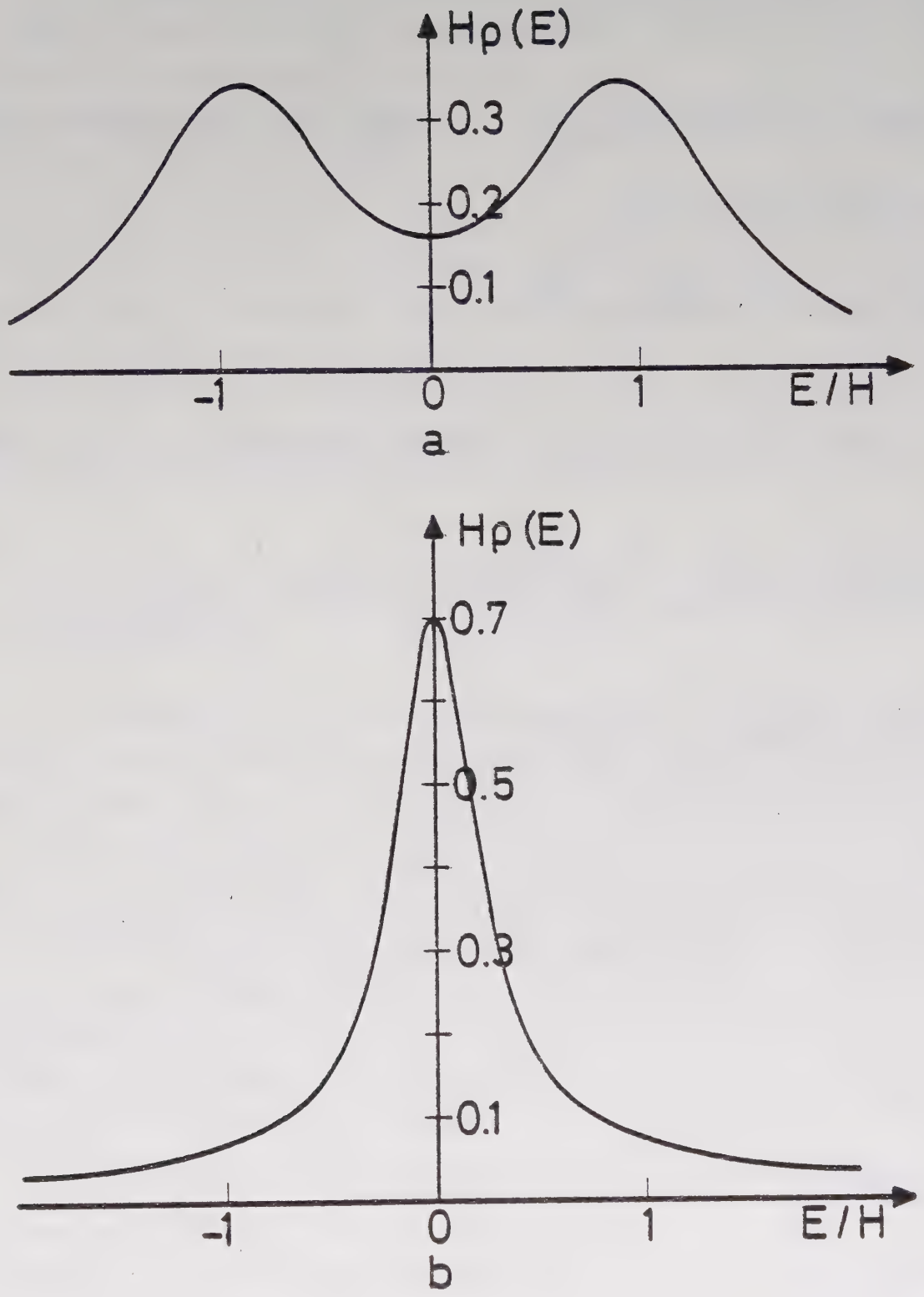


Fig. 1 : Densité d'états effective d'un spin isolé, en présence d'un champ magnétique fluctuant entre deux valeurs $\mp$ H, de façon markovienne :

a) fluctuations lentes : $\hbar\lambda/H = 0,5$

b) fluctuations rapides : $\hbar\lambda/H = 2$

L'opérateur d'évolution moyen

$$U_{\uparrow}(t) = \langle \uparrow, \tilde{o} | Q \tilde{U}_{\uparrow}(t) | \uparrow, \tilde{o} \rangle$$

a alors pour transformée de Laplace

la fonction de Green moyenne

$$G_{\uparrow}(z) = \langle \uparrow, \tilde{o} | Q \tilde{G}_{\uparrow}(z) | \uparrow, \tilde{o} \rangle$$

et la densité d'états associée à l'opérateur d'évolution moyen $U_{\uparrow}(t)$ vaut

$$\rho_{\uparrow}(E) = \frac{-1}{\pi} \lim_{\varepsilon \to 0+} G_{\uparrow}(E + i\varepsilon)$$

Le calcul est immédiat. On obtient

$$G_{\uparrow}(z) = \frac{z - i\hbar\lambda}{z^2 - 2i\hbar\lambda z - H^2}$$

Deux cas se présentent :

a) $H > \hbar\lambda$

La densité d'états est alors la demi-somme de deux lorentziennes de demi-largeur λ, centrées en $\mp\left[H^2 - \hbar^2\lambda^2\right]^{1/2}$ (cf Figure (1a))

b) $H < \hbar\lambda$

La densité d'états est la demi-somme de deux lorentziennes centrées en 0, de demi-largeurs respectives $\hbar\lambda \mp \left[\hbar^2\lambda^2 - H^2\right]^{1/2}$ (cf figure (1b))

On retrouve que dans la limite statique ($\lambda = 0$) la densité d'états est formée de deux distribution de Dirac de poids $\frac{1}{2}$, centrées en $\mp H$. Ceci correspond à la moyenne des densités d'états d'un spin $\uparrow$ en présence d'un champ H (avec la probabilité 1/2) ou -H (avec la même probabilité). Lorsque le champ magnétique a une dynamique relativement lente ($\lambda < H$), les deux distributions de Dirac s'élargissent, et surtout l'écart entre les deux maxima diminue : on a affaire au phénomène de "rétrécissement par le mouvement" bien connu en résonnance magnétique, enfin lorsque l'énergie du quanta de bruit associé à la fréquence caractéristique du processus de Markov $\hbar\lambda$ qui définit la demi largeur des deux états du spin $\uparrow$ est de l'ordre de leur distance énergétique en absence de bruit, le spin n'a pas le temps de "sentir" le sens du champ magnétique que ce dernier s'est déjà retourné : la densité d'état est centrée autour de l'énergie nulle.

5 - UNE SEULE IMPURETE STOCHASTIQUE DANS UN RESEAU : LE PROBLEME DE SLATER ET KOSTER DYNAMIQUE

Considérons un électron se propageant dans un réseau périodique décrit en liaisons fortes, en présence d'une impureté magnétique substitutionnelle unique situé sur le site 1. L'impureté porte elle aussi un spin 1/2, et évolue entre les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ de façon aléatoire, la statistique de ses histoires étant décrite par le même processus de Markov binaire que dans le paragraphe précédent. Son action sur l'électron itinérant se réduit à celle d'un champ magnétique $h(t) = \mp H$. Notons que, malgré l'analogie avec le problème de Kondo, ce modèle en diffère beaucoup par le fait que la dynamique interne de l'impureté n'est pas définie de façon autocohérente ; au contraire cette dynamique est fixée à priori par la donnée de la probabilité de transition par unité de temps λ.

L'hamiltonien d'un électron, par exemple de spin $\uparrow$, pour une histoire précise h(t) de l'impureté s'écrit

$$H(t) = \sum_{i,j} |i\rangle t_{ij} \langle j| - |1\rangle h(t) \langle 1|$$

où $|i\rangle$ est la fonction de Wannier centrée sur le site i.

L'espace augmenté a alors pour base l'ensemble des $|i,+\rangle$ et $|i,-\rangle$ et l'hamiltonien dans cet espace s'écrit :

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \tilde{V} \qquad \text{avec}$$

$$\tilde{H}_0 = \left(\sum_{i,j} |i\rangle t_{ij} \langle j| \right) \otimes \mathbb{1}_{\text{impureté}} + \mathbb{1}_{\text{électron}} \otimes i\hbar \dot{P}$$

et $$\tilde{V} = |1,+\rangle (-H) \langle 1,+| + |1,-\rangle H \langle 1,-|$$

Dans l'espace augmenté, le problème se réduit alors au problème de Slater et Koster[5], à savoir celui de la propagation d'un électron dans un milieu périodique, en présence d'une impureté diffusante unique située sur le site 1. Pour évaluer la fonction de Green $\tilde{G}$, nous allons donc paraphraser leur solution :

Posons $$\tilde{G}_0 = \frac{1}{z - \tilde{H}_0}$$

qui est la fonction de Green, dans l'espace augmenté, de l'électron et de l'impureté en abscence d'interaction.

L'équation de Dyson donne la fonction de Green perturbée $\tilde{G}$:

$$\tilde{G} = \tilde{G}_0 + \tilde{G}_0 \tilde{V} \tilde{G} \qquad (20)$$

Définissons $\tilde{F} = \frac{1}{N} \text{trace } \tilde{G}_0$ où N est le nombre de sites du réseau, et où la trace n'est prise que sur les états électroniques. $\tilde{F}$ est alors une matrice 2 x 2.

L'équation de Dyson peut s'écrire

$$\tilde{G} = \tilde{G}_0 + \tilde{G}_0 \tilde{T} \tilde{G}_0 \qquad (21)$$

où $\tilde{T}$ est la matrice de diffusion sur le site 1 ; c'est une matrice 2 x 2, écrite dans le sous espace engendré par $|1,+\rangle$ et $|1,-\rangle$, et elle vaut

$$\tilde{T} = \frac{1}{1 - \tilde{V}\tilde{F}} \tilde{V} \qquad (22)$$

Reste à évaluer $\tilde{F}$; pour cela il suffit de diagonaliser $\tilde{G}_0$ qui s'écrit

$$\tilde{G}_0 = \sum_k |k,\tilde{0}\rangle \frac{1}{z-\varepsilon_k} \langle k,\tilde{0}|Q + \sum_k |k,\tilde{\gamma}\rangle \frac{1}{z-\varepsilon_k+2i\hbar\lambda} \langle k,\tilde{\gamma}|Q$$

où les $|k\rangle$ sont les états de Bloch du système électronique non perturbé, et les ε_k les énergies propres associées. Pour simplifier les notations nous avons appelé $|\tilde{1}\rangle$ le vecteur propre de la matrice de transition P associé à la valeur propre -2λ. Dans ces conditions

$$\tilde{F} = |1,\tilde{0}\rangle F_0(z) \langle 1,\tilde{0}|Q + |1,\tilde{1}\rangle F_0(z+2i\hbar\lambda) \langle 1,\tilde{1}|Q$$

avec

$$F_0(z) = \frac{1}{N} \sum_k{}' \frac{1}{z-\varepsilon_k} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho_0(u)}{z-u} du$$

où $\rho_0(u)$ est la densité d'états normée à 1 de l'hamiltonien électronique non perturbé.

Il est donc plus simple d'exprimer $\tilde{T}$ dans la base $|1,\tilde{o}\rangle$, $|1,\tilde{1}\rangle$, d'autant plus que les états $|\tilde{o}\rangle$, $|\tilde{1}\rangle$ sont orthonormés relativement à la forme quadratique Q ; cette dernière a pour matrice, dans cette base, la matrice identité.

Si l'on note

$$F_o = F_o(z)$$

$$F_1 = F_o(z + 2i\hbar\lambda)$$

la matrice $\tilde{T}$ s'écrit

$$T = \frac{1}{1 - H^2 F_o F_1} \begin{array}{c} \begin{array}{cc} |1,\tilde{o}\rangle & |1,\tilde{1}\rangle \end{array} \\ \begin{vmatrix} H^2 F_1 & -H \\ -H & H^2 F_o \end{vmatrix} \end{array}$$

et la fonction de Green moyenne G s'écrit :

$$\langle k|G|k'\rangle = \langle k\tilde{o}|Q\tilde{G}_o|k'\tilde{o}\rangle + \sum_{\zeta,\eta=|\tilde{o}\rangle,|\tilde{1}\rangle} \langle k,\tilde{o}|Q\tilde{G}_o|1,\zeta\rangle \times$$

$$\langle 1,\zeta|Q\tilde{T}|1,\eta\rangle\langle 1,\eta|Q\tilde{G}_o|k'\tilde{o}\rangle$$

Comme $\tilde{G}_o$ est diagonal dans la base des $|k,\tilde{o}\rangle$, cette formule se réduit à

$$\langle k|G|k'\rangle = \delta_{k,k'} \frac{1}{z - \varepsilon_k} + \langle k|\mathcal{G}|1\rangle\langle 1,\tilde{o}|Q\tilde{T}|1,\tilde{o}\rangle\langle 1|\mathcal{G}|k\rangle$$

où $\mathcal{G}$ est la fonction de Green du système électronique non perturbé :

$$\mathcal{G} = \sum_k |k\rangle \frac{1}{z - \varepsilon_k} \langle k|$$

On a donc finalement

$$\langle k|G|k'\rangle = \langle k|g|k\rangle \delta_{kk'} + \frac{1}{1-H^2F_0F_1} \langle k|g|1\rangle\langle 1|g|k\rangle \qquad (23)$$

Evaluons la densité d'états moyenne :

$$\rho(E) = \frac{-1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ F_0 + \frac{H^2F_1}{1-H^2F_0F_1} \frac{1}{N} \operatorname{tr} g|1\rangle\langle 1|g \right\}_{z=E+i0}$$

Or $\operatorname{tr} g|1\rangle\langle 1|g = \frac{1}{N}\sum_i \operatorname{tr} g|i\rangle\langle i|g$ (en utilisant l'invariance de translation du réseau)

$$= \frac{1}{N} \operatorname{tr} g^2 = -\frac{1}{N} \frac{d}{dz} \operatorname{tr} g$$

$$= -\frac{d}{dz} F_0(z)$$

D'où

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ F_0 - \frac{1}{N} \frac{H^2F_1}{1-H^2F_0F_1} \frac{dF_0}{dz} \right\}_{z=E+i0} \qquad (24)$$

Dans le cas où l'impureté est statique, F_1 se réduit à F_0, (car $\lambda = 0$) et on retrouve le résultat classique correspondant à l'action d'une impureté statique créant de façon équiprobable un potentiel diffuseur $\mp H$.

Notons cependant que, quelque soit la force du potentiel diffuseur H, tant que l'impureté reste dynamique ($\lambda \neq 0$), il n'y a jamais création d'états liés. En effet un tel état aurait pour énergie un pôle de la matrice de diffusion, son énergie devrait donc vérifier :

$$1 - H^2 F_0(E+i0) F_1(E+i0) = 0$$

ce qui impliquerait que le produit F_0F_1 soit réel, ce qui est impossible ; en effet, en dehors du support de la bande non perturbée, F_0 est réel mais F_1 est complexe.

D'autre part, pour des énergies extérieures à la bande non perturbée, $\frac{dF}{dz}\Big/_{E+i0}$ est réel, mais F_1 étant complexe, $\frac{H^2}{1-H^2F_0F_1}\frac{dF_0}{dz}$ a une partie imaginaire non nulle, donc la perturbation stochastique a créé de la densité d'état à toute énergie. Ceci correspond aux queues des densités d'état lorentziennes créées par le phénomène de rétrécissement par le mouvement. Dans le cas où le potentiel perturbateur $\mp H$ est assez fort pour créer, pour une impureté statique, deux états liés, et si la dynamique de l'impureté est faible (λ petit), les poles de la matrice de diffusion sont proches de l'axe réel, et on trouve deux états liés virtuels dont la largeur est de l'ordre de $\hbar\lambda$.

6 - L'APPROXIMATION DU POTENTIEL AUTOCOHERENT DYNAMIQUE

Nous considérons maintenant la propagation d'un électron dans un réseau stochastique, où le désordre est purement diagonal. C'est la généralisation dynamique du problème d'Anderson. L'hamiltonien du système est

$$H(t) = \sum_{i,j} |i\rangle t_{ij} \langle j| + \sum_i |i\rangle V_i(t) \langle i|$$

où les potentiels $V_i(t)$ sont stochastiques, peuvent prendre les valeurs V_α, V_β,... (indépendantes du site i), et dont la dynamique est décrite, pour chaque site i, par le même processus de Markov de matrice de transition $\dot{P}$. (On a donc affaire à N processus locaux indépendants mais isomorphes).

Dans ce cas, si l'on note $|\tilde{0}\rangle$, $|\tilde{1}\rangle$, $|\tilde{2}\rangle$ ... (vecteur générique $|\tilde{\zeta}\rangle$) les vecteurs propres et $0,-\lambda_1,-\lambda_2\ldots$ les valeurs propres correspondantes de $\dot{P}$, l'espace augmenté a pour base les vecteurs de la forme

$$|i;\zeta_1,\zeta_2,\ldots,\zeta_N\rangle = |i\rangle\otimes|\zeta_1\rangle\otimes|\zeta_2\rangle\otimes\ldots\ldots\otimes|\zeta_N\rangle$$

où $|i\rangle$ est l'état de Wannier sur le site i

$|\zeta_k\rangle$ est l'un des vecteurs propres de $\dot{P}$, associé au processus de Markov décrivant la dynamique du potentiel situé au site k.

L'Hamiltonien dans l'espace augmenté prend la forme : $\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \tilde{V}$ avec

$$\tilde{H}_0 = \left(\sum_{i,j} |i\rangle t_{ij}\langle j|\right)\otimes\prod_k \mathbb{1}_k + \mathbb{1}_{\text{électron}}\otimes\sum_k \dot{P}_k$$

où $\mathbb{1}_k$ est l'opérateur identité dans l'espace des états du processus situé en k

$$\tilde{V} = \sum_\ell V_\ell$$

$$V_\ell = \left(\sum_{\zeta_\ell,\eta_\ell} |\ell;\zeta_\ell\rangle V_{\zeta\eta}\langle\ell;\eta_\ell|\right)\otimes\prod_{k\neq\ell}\mathbb{1}_k$$

où $V_{\zeta\eta}$ est la matrice, dans la base $|\tilde{\zeta}\rangle$ de l'opérateur V qui, dans la base "naturelle" de l'espace des états du processus de Markov (la base $|\alpha\rangle$)

s'écrit $\quad \langle\alpha|V|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}V_\alpha$

On constate que, à l'exception des termes en $\dot{P}$, le hamiltonien $\tilde{H}$ est exactement le même que celui discuté par de nombreux auteurs[6] pour étudier le modèle d'Anderson dans le formalisme de l'espace augmenté. Nous pensons cependant que son apparition dans le contexte du désordre dynamique est beaucoup plus naturelle.

Dans l'esprit de l'approximation du potentiel autocohérent, nous allons introduire un milieu moyen défini par une self énergie $\Sigma(z)$, dont le propagateur va être une approximation de la fonction de Green électronique moyenne.

La propagation d'un électron dans k milieu moyen est décrite par le hamiltonien, agissant dans l'espace augmenté :

$$\tilde{H}_{CPA}(z) = \left(\sum_{ij} |i\rangle t_{ij} \langle j| + \sum_{i} |i\rangle \Sigma(z) \langle i|\right) \otimes \prod_{k} 1_{k} + 1_{\text{électron}} \otimes \prod_{k} \dot{P}_{k}$$

qui décrit un système électronique et des diffuseurs dynamiques découplés. A cet hamiltonien correspond la fonction de Green :

$$\tilde{G}_{CPA} = \frac{1}{z - \tilde{H}_{CPA}} = \sum_{k,\ell} |k; \zeta_1 \cdots \zeta_N\rangle \frac{1}{z - \varepsilon_k - \Sigma(z) + i\hbar \sum_{\ell} \zeta_\ell} \langle k; \zeta_1 \cdots \zeta_N | \prod_{\ell} Q_\ell$$

où les $|k\rangle$ sont les états de Bloch, et les ε_k les énergies associées du système électronique non perturbé. Q_ℓ est la forme quadratique agissant sur l'espace des états du diffuseur au site ℓ. Pour simplifier les notations, nous utiliserons un double crochet pour noter le produit scalaire défini par la forme $\prod_{\ell} Q_\ell$:

$$\langle\langle k; \zeta_1 \cdots \zeta_N \| q; \lambda_1 \cdots \lambda_N \rangle\rangle = \langle k, \zeta_1 \cdots \zeta_N | \prod_{\ell} Q_\ell | q, \lambda_1 \cdots \lambda_N \rangle = \delta_{kq} \prod_{i=1}^{n} \delta_{\zeta_i \lambda_i}$$

La self-énergie $\Sigma(z)$ va être définie par la condition de cohérence suivante : un électron issu du milieu moyen ne doit pas, en moyenne, être diffusé par la présence d'une impureté. Cette condition s'écrit, en supposant que l'impureté se trouve sur le site 1 :

$$\ll 1; \tilde{o}_1, \tilde{o}_2, \ldots, \tilde{o}_N \| \tilde{T} \| 1; \tilde{o}_1, \tilde{o}_2, \ldots, \tilde{o}_N \gg = 0$$

qui se réduit à

$$\ll 1; \tilde{o}_1 \| \tilde{t} \| 1; \tilde{o}_1 \gg = 0 \tag{25}$$

où $\tilde{t}$ est la matrice de diffusion locale, de dimension P x P si P est le nombre d'états distincts de l'un quelconque des processus de Markov locaux :

$$\tilde{t} = \frac{1}{1 - (V-\Sigma)\tilde{F}} (V-\Sigma) \tag{26}$$

avec

$$\ll 1; \zeta_1 \| \tilde{F} \| 1; \eta_1 \gg = \delta_{\zeta_1, \eta_1} F\left(\zeta - \Sigma(\zeta) + i\hbar\lambda_{\zeta_1}\right) \tag{27}$$

N F (z) étant la trace de la fonction de Green du système électronique non perturbé :

$$F(\zeta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho_0(u)}{\zeta - u} du \tag{28}$$

La fonction de Green moyenne G est alors approximée par

$$G(\zeta) = \sum_k |k\rangle \frac{1}{\zeta - \varepsilon_k - \Sigma(\zeta)} \langle k| \tag{29}$$

Notons que, dans le cas où le désordre est statique, toutes les valeurs propres sont nulles, et la condition (25) de diffusion en moyenne nulle s'identifie à la condition de Soven[7] définissant l'approximation du potentiel autocohérent.

A titre d'illustration, essayons de résoudre l'ensemble des équations CPA (25, 26, 27, 28, 29) dans le cas du modèle particulier de désordre où le processus de Markov ne peut prendre que deux états équiprobables $|+\rangle$ et $|-\rangle$ qui correspondent aux potentiels -H et +H. Le système considéré est une sorte de "réseau Kondo" où la dynamique interne est fixée par la donnée de la probabilité de transition par unité de temps λ. Dans la base naturelle $(|+\rangle, |-\rangle)$ les matrice $\dot{P}$ et V s'écrivent :

$$\dot{P} = \begin{vmatrix} -\lambda & \lambda \\ \lambda & -\lambda \end{vmatrix} \quad ; \quad V = \begin{vmatrix} -H & 0 \\ 0 & H \end{vmatrix}$$

et dans la base qui diagonalise $\dot{P}$ $\left(|\tilde{0}\rangle = \frac{1}{2}\{|+\rangle + |-\rangle\}; |\tilde{1}\rangle = \frac{1}{2}\{|+\rangle - |-\rangle\}\right)$ elles deviennent :

$$\dot{P} = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -2\lambda \end{vmatrix} \qquad V = \begin{vmatrix} 0 & -H \\ -H & 0 \end{vmatrix}$$

avec $$\tilde{F} = \begin{vmatrix} F_0 & 0 \\ 0 & F_1 \end{vmatrix}$$

La matrice de diffusion $\tilde{t}$ (formule 26) s'écrit

$$\tilde{t} = \frac{1}{(1+\Sigma F_0)(1+\Sigma F_1) - H^2 F_0 F_1} \begin{vmatrix} (H^2-\Sigma^2)F_1 - \Sigma & , & -H \\ -H & , & (H^2-\Sigma^2)F_0 - \Sigma \end{vmatrix} \qquad (30)$$

et la relation de Soven (25) devient $$\Sigma = (H^2 - \Sigma^2) F_1 \qquad (31)$$

avec $$F_1 = F[z + 2ik\lambda - \Sigma]$$

La densité d'état moyenne est alors

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} F[E + i0 - \Sigma(E+i0)]$$

Dans la mesure où, dans l'approximation statique, la relation de Soven (31) se réduit à $\Sigma_{stat} = (H^2 - \Sigma_{stat}^2) F_0(z)$, nous obtenons

$$\Sigma_{dyn}(z) = \Sigma_{stat}(z + 2ik\lambda) \quad \text{pour } \operatorname{Im} z > 0 \qquad (32)$$

Pour Im $z < o$, la fonction de Green est la transformée de Laplace de l'opérateur d'évolution vers le passé, il faut donc changer λ en $-\lambda$. Donc

$$\Sigma_{dyn}(z) = \Sigma_{stat}(z - 2ik\lambda) \quad \text{pour } \operatorname{Im} z < 0 \qquad (33)$$

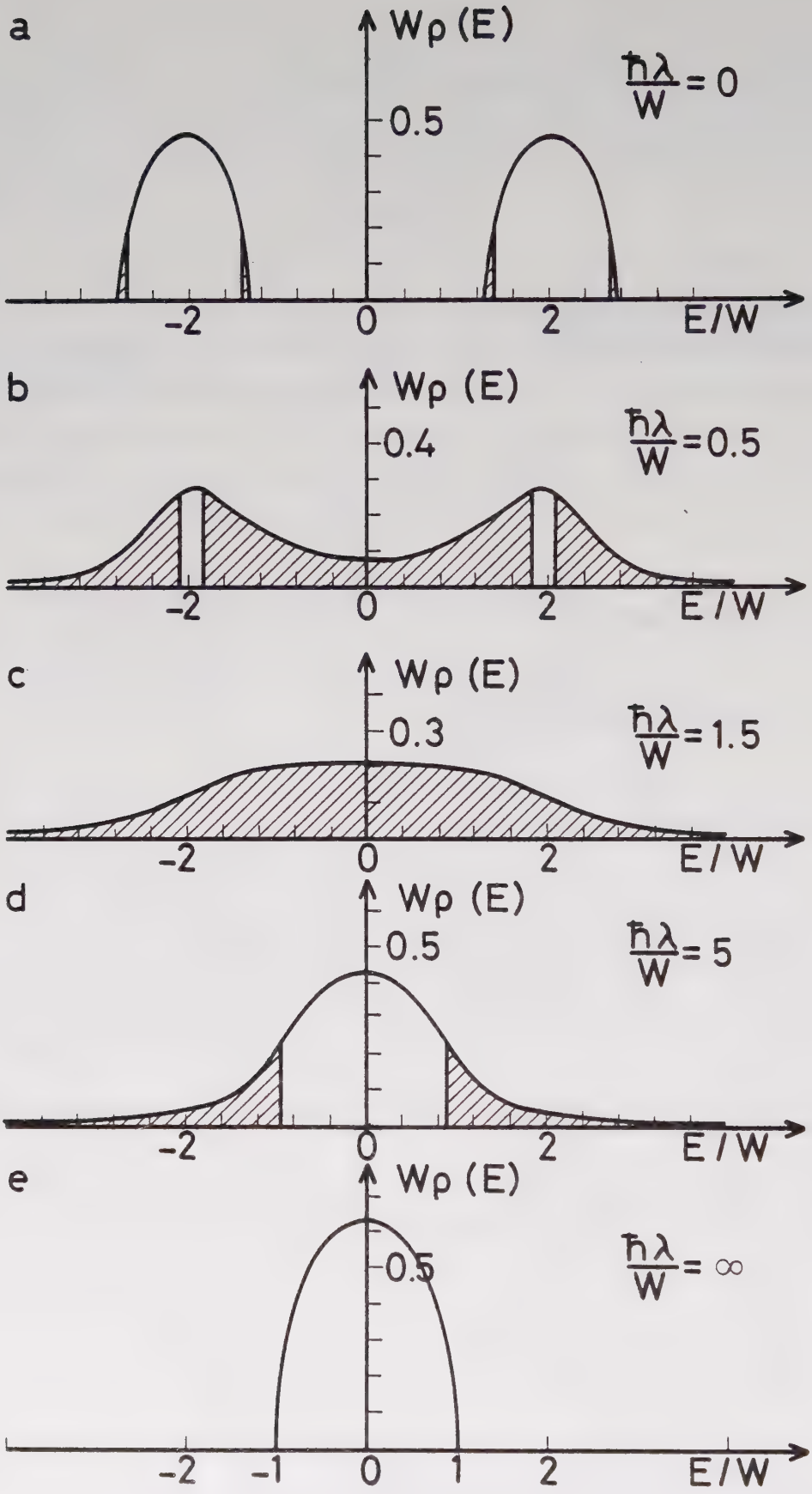


Fig. 2 : Densité d'états électronique $\rho(E)$, pour le modèle d'Anderson dynamique. Le potentiel local fluctue entre les deux valeurs $\mp H = \mp 4 W$, avec le temps de vie λ^{-1}. Les zones hachurées correspondent aux états localisés, définis en appliquant le critère d'Economou-Cohen.

Or l'approximation du potentiel autocohérent statique définissant une self-énergie

- analytique en z
- Herzglotz ($\Sigma(z^*)=\Sigma^*(z)$),

Des relations (32) et (33) on déduit que la self énergie dynamique possède les mêmes propriétés, et définit donc une densité d'états continue et normée. Nous avons résolu le système d'équations CPA dans le cas où la densité d'états du système électronique non perturbé est

$$\rho_0(E)=\frac{2}{\pi W^2}\left[W^2-E^2\right]^{1/2} \qquad \text{(bande semi-elliptique)}$$

la trace de la fonction de Green non perturbée valant

$$F(z)=\frac{2}{W^2}\left[z-i\left(W^2-z^2\right)^{1/2}\right]$$

On constate que, si H est supérieur W, la densité d'états présente une bande interdite pour $\lambda = 0$ (statique, figure 2a), lorsque λ augmente, la bande interdite commence à se remplir et des queues haute et basse énergie se mettent à croitre, les deux maxima se rapprochant (fig 2b). Puis, lorsque toute trace de l'ancienne bande interdite a disparu, les queues d'états hautes et basses énergie diminuent (fig 2c, 2d). Enfin pour $\lambda = \infty$, la self énergie est partout nulle, et la densité d'états coïncide avec celle du système non perturbé (Fig. 2e). On retrouve donc les caractéristiques du rétrécissement par le mouvement avec les deux régimes soulignés au paragraphe IV. Le fait que, dès que le système est dynamique, la bande interdite disparaisse reflète l'impossibilité d'obtenir des états liés, mise en évidence au paragraphe 5.

Il semble donc que, pour le modèle d'Anderson dynamique, il n'apparaisse jamais de bande interdite. Pour avoir

une idée qualitative de la façon dont les états de la densité d'états moyenne contribuent à la conduction, nous utilisons le critère de localisation d'Economou [8]. Notons que l'application de ce critère dans le cas d'un désordre dynamique est a priori totalement injustifiée, en effet l'hamiltonien associé à chaque histoire possible de l'alliage dépend explicitement du temps, et la notion d'état propre (localisé ou délocalisé) à une énergie fixe donnée n'a plus aucun sens. Quoi qu'il en soit, l'application brutale de ce critère montre que les queues hautes et basses énergies apparaissent localisées, ainsi que, pour λ petit, les états proches du centre de la bande. Lorsque $h\lambda$ est de l'ordre de grandeur de H, tous les états sont localisés (voir figure 2). Ces résultats approximatifs peuvent s'interpréter si l'on considère, à un instant donné, un électron piégé par une configuration des potentiels $V_i(t)$. Il lui suffit d'attendre un temps de l'ordre de $\frac{1}{\lambda}$ pour qu'un site adjacent, qui lui était énergétiquement interdit, lui devienne accessible. Il peut donc ainsi, de proche en proche, parcourir tout le cristal, mais en un temps qui peut devenir excessivement long. En particulier, si la pulsation de Bohr $2H/\hbar$ est de l'ordre de λ, le temps de transfert d'un électron d'un site favorable à un site défavorable est proche du temps de commutation du potentiel, et l'électron restera piégé autour de son site initial. Ceci nous permet de conjecturer l'existence d'une transition métal isolant pour le modèle d'Anderson dynamique.

7 - COUPLAGE D'UNE BANDE ELECTRONIQUE AVEC UN BRUIT CONTINU : LE PROCESSUS D'EHRENFEST

Nous venons d'élaborer l'approximation du potentiel autocohérent dynamique, et l'avons appliquée au modèle d'Anderson dynamique dans le cas extrêmement simple où le potentiel stochastique situé sur chaque site subissait une évolution gouvernée par un processus de Markov a deux états. Pour montrer la puissance de la méthode, nous allons étudier ce même modèle d'Anderson dans le cas où le potentiel local est piloté par un processus de Fokker-Planck : le processus d'Ehrenfest. L'application pratique d'un tel modèle au couplage électron-phonon et au profil d'absorpsion des semiconducteurs sera décrite dans l'appendice III.

A - Définition du processus d'Ehrenfest

Ce processus de Fokker-Planck particulier a été introduit en physique par Ehrenfest[9] :

Imaginons deux enceintes de volume identique reliées par un fin tuyau, et contenant N molécules de gaz. A l'équilibre, on conçoit qu'en moyenne chacune des enceintes contient N/2 molécules. En supposant N très grand, Ehrenfest a étudié la dynamique des fluctuations du nombre n_1 de molécules contenue dans l'un des bocaux, et a montré qu'elle était gouvernée par une équation de Fokker-Plank particulièrement simple, qui s'est avérée décrire la régression vers l'équilibre des fluctuations d'un grand nombre de systèmes physiques différents. Ce processus a été particulièrement étudié par Kac[10].

Appelons x la quantité physique fluctuante, et p (x,t;y) la densité de probabilité de trouver le système dans l'état x à l'instant t, sachant qu'il était dans l'état y à l'instant 0. La dynamique de la quantité x est décrite par un processus d'Ehrenfest si p(x,t;y) vérifie l'équation de Fokker-Planck :

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x,t;y) = \frac{V}{X} \frac{\partial}{\partial x} \left[x \cdot p(x,t,y) \right] + XV \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[p(x,t;y) \right] \qquad (34)$$

où V et X sont des constantes positives.

Par comparaison avec l'équation 12 on a :

$$v(x) = -\frac{V}{X} x$$

$$\frac{1}{2} \sigma^2(x) = XV$$

Si x est la position d'une particule, on voit que la "vitesse moyenne" v(x) de la particule lorsqu'elle est en x est orientée vers l'origine, et que le "coefficient de diffusion" σ^2 est constant.

La distribution de probabilité stationnaire vérifie :

$$XV\frac{d}{dx}p^*(x)+\frac{V}{X}xp^* = \text{constante, et elle doit être normée.}$$

C'est donc la gaussienne :

$$p^*(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,X}\,e^{-\frac{x^2}{2X^2}} \tag{35}$$

Comme nous l'avons montré au paragraphe IC, la résolution de l'équation de Fokker-Planck passe par l'étude des propriétés spectrales de l'opérateur F_p :

$$F_p=\frac{V}{X}\frac{\partial}{\partial x}\left(x\,.\quad\right)+XV\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Les vecteurs propres étant orthonormés relativement au produit scalaire

$$Q=\iint dx\,dy\,|x\rangle\frac{1}{p^*(x)}\delta(x-y)\langle y|$$

Il s'agit donc de trouver les fonctions $f_\lambda(x)$ vérifiant :

$$VX\frac{d^2}{dx^2}f_\lambda+\frac{V}{X}\frac{d}{dx}\left[x f_\lambda\right]=\lambda f_\lambda \tag{36}$$

Posant

$$f_\lambda(x)=\varphi_\lambda(x)\,e^{-\frac{x^2}{2X^2}} \tag{37}$$

$$u=x/(X\sqrt{2}) \tag{38}$$

on obtient

$$\frac{d^2}{du^2}\varphi_\lambda - 2u\frac{d\varphi_\lambda}{du} + 2\frac{X}{V}\lambda\varphi_\lambda = 0 \qquad (39)$$

avec la condition de normalisation des fonctions propres :

$$X\sqrt{2}\int \varphi^2(u)\, e^{-u^2} du = 1 \qquad (40)$$

Les seules solutions de (39) vérifiant la condition (40) sont proportionnelles aux polynômes d'Hermite $H_n(u)$, ce qui impose $\lambda = -n\ V/X$

Nous obtenons donc bien des valeurs propres λ_n négatives associées aux vecteurs propres notés $|\tilde{n}\rangle$:

$$\lambda_n = -n\frac{V}{X} \qquad (41)$$

$$\langle x|\tilde{n}\rangle = H_n\left(\frac{x}{\sqrt{2}X}\right) e^{-\frac{x^2}{2X^2}} \qquad (42)$$

(notons qu'avec la définition traditionnelle des polynômes d'Hermite, les vecteurs $|\tilde{n}\rangle$ ainsi définis ne sont pas normés à 1).
Il est alors aisé de trouver la solution de l'équation de Fokker-Planck (34), en appliquant la formule (15).

B - Application de l'approximation du potentiel autocohérent dynamique

Nous considérons comme précédemment le modèle d'Anderson dynamique. L'hamiltonien électronique instantané s'écrit, en liaisons fortes :

$$H(t) = \sum_{ij} |i\rangle t_{ij} \langle j| + \sum_i |i\rangle V_i(t) \langle i|$$

où les potentiels locaux $V_i(t)$ sont supposés valoir

$$V_i(t) = \tilde{\tilde{1}}\, x_i(t)$$

$x_i(t)$ étant une fonction aléatoire dont la dynamique est gouvernée par un processus d'Ehrenfest (le même sur tous les sites). $\tilde{\tilde{1}}$ est une constante. Si l'on décrit, comme nous le faisons dans l'annexe III l'interaction électron phonon, $x_i(t)$ est la déformation locale au site i, et $\tilde{\tilde{1}}$ le potentiel de déformation.

Pour calculer la densité d'états moyenne électronique, nous utilisons l'approximation du potentiel autocohérent dynamique, telle que nous l'avons construite au paragraphe 6.

L'espace augmenté est engendré par les vecteurs

$|i; x_1, x_2 \ldots x_N\rangle$ où $|i\rangle$ est la fonction de Wannier électronique située sur le site i, et $|x_j\rangle$ un état de l'espace de désordre "au dessus" du site x_j (cet espace est évidemment de dimension infinie).

L'opérateur potentiel $V = \tilde{\tilde{1}} \int |x\rangle\, x\, \langle x|\, dx$ doit être

exprimé dans la base des $|\tilde{n}\rangle$ qui diagonalise l'opérateur de Fokker-Plank. Or la relation (42) donne

$$\langle x|\tilde{V}|\tilde{n}\rangle = \tilde{\tilde{1}}\, x\, H_n\left(\frac{x}{\sqrt{2}X}\right) e^{-\frac{x^2}{2X^2}}$$

Utilisant la relation de récurrence entre les polynômes d'Hermite :

$$H_{n+1}(u) - 2u\, H_n(u) + 2n\, H_{n-1}(u) = 0$$

on arrive à :

$$V|\tilde{n}\rangle = \sqrt{2}\, \tilde{\tilde{1}}\, X\left[\frac{1}{2}|\tilde{n+1}\rangle + n|\tilde{n-1}\rangle\right] \qquad (43)$$

Le calcul de la self énergie s'effectue en utilisant la relation de Soven (25) :

$$\ll \tilde{o} \| \frac{1}{1-(\tilde{V}-\tilde{\Sigma}')\tilde{F}} (\tilde{V}-\tilde{\Sigma}') \| \tilde{o} \gg = 0$$

qui peut s'écrire sous la forme équivalente :

$$\ll \tilde{o} \| \frac{1}{1-\tilde{F}(\tilde{V}-\tilde{\Sigma}')} \| \tilde{o} \gg = 1 \qquad (44)$$

c'est-à-dire

$$\langle \tilde{o} | Q \frac{1}{1-\tilde{F}(\tilde{V}-\tilde{\Sigma}')} | \tilde{o} \rangle = 1$$

La matrice de la forme quadratique Q étant diagonale dans la base $|\tilde{n}\rangle$, la condition de Soven revient à écrire que, dans cette dernière base, l'élément $\langle \tilde{o}| \ |\tilde{o}\rangle$ de l'opérateur $\frac{1}{1-\tilde{F}(\tilde{V}-\tilde{\Sigma}')}$ doit être nul.

Or cet opérateur s'écrit dans cette base sous la forme tridiagonale :

$$1-\tilde{F}(\tilde{V}-\tilde{\Sigma}') = \begin{vmatrix} 1+F_0\Sigma' & -\alpha F_0 & 0 & 0 & \cdots \\ -\frac{1}{2}\alpha F_1 & 1+F_1\Sigma' & -2\alpha F_1 & 0 & \cdots \\ 0 & -\frac{1}{2}\alpha F_2 & 1+F_2\Sigma' & -3\alpha F_2 & \cdots \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2}\alpha F_3 & 1+F_3\Sigma' & -4\alpha F_3 \cdots \\ \vdots & & \ddots & & \end{vmatrix}$$

avec

$$F_n = F\left(z-\Sigma'+i\hbar n\frac{V}{X}\right) \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{1}{\sim}\sqrt{2}\,X$$

F étant la trace de la fonction de Green non perturbée.

L'élément $\langle\tilde{o}|\ |\tilde{o}\rangle$ de la matrice inverse s'évalue aisément sous forme de fraction continue et la condition (44) s'écrit :

$$\cfrac{1}{b_0 - \cfrac{c_0}{b_1 - \cfrac{c_1}{b_2 - \cfrac{c_2}{\ddots}}}} = 1 \qquad (45)$$

avec $b_m = 1 + \Sigma F_m$

$$c_m = (m+1)\,\mathcal{X}^2 X^2 F_m F_{m+1}$$

L'équation (45) est donc l'équation autocohérente définissant la self énergie Σ, la densité d'états électronique moyenne p(E) étant donnée par

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,F\left[z - \Sigma(z)\right]_{z=E+i0} \qquad (46)$$

Il va de soi que l'équation (45) ne peut être résolue qu'à l'aide d'un ordinateur, en tronquant la fraction continue à un ordre N donné. On peut montrer assez aisément, en utilisant les propriétés de récurrence des polynomes d'Hermite, que tronquer le développement de cette fraction continue à l'ordre N consiste à simuler le processus d'Ehrenfest par un processus de Markov à N états, chacun d'entre eux étant associé à un état de désordre $|x_i\rangle$ défini par

$$H_{N+1}\left(\frac{x_i}{\sqrt{2}\,X}\right) = 0 \qquad (47)$$

La probabilité stationnaire vaut alors $p_i^* = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}\,X}\, e^{-\frac{1}{2}\frac{x_i^2}{X^2}}$

et la matrice de transition $\dot{P}$ vérifie :

$$\langle i|\dot{P}|j\rangle = -\frac{V}{X}\sum_{k=0}^{n}{}' \frac{k}{2^k\,k!}\,H_k\left(\frac{x_i}{\sqrt{2}\,X}\right)\rho_k\,H_k\left(\frac{x_j}{\sqrt{2}\,X}\right)$$

On constate alors que

$$v(x_i) = \sum_j' (x_j - x_i) \dot{p}_{ji} = -\frac{V}{X} x_i$$

$$\sigma^2(x_i) = \sum_j' (x_j - x_i)^2 \dot{p}_{ji} = XV x_i$$

qui sont les versions discrètes des relations

$$v(x) = -\frac{V}{X} x$$

$$\sigma^2(x) = XV$$

qui définissent le processus d'Ehrenfest.

Enfin le choix des points x_i par l'équation (47) assure que la distribution de probabilité discrète p_i^* est celle qui simule au mieux la densité de probabilité $p^*(x)$, dans la mesure où leurs 2 N premiers moments coïncident[11]. En conséquence, nous sommes assurés que la troncature de la fraction continue (45) à l'ordre N n'introduit aucun effet pervers dans la densité d'états correspondante, et que cette dernière converge vers la solution des équations (45, 46) quand N croit.

Nous avons résolu les équations (45, 46) pour différents choix des paramètres X et V qui définissent le processus d'Ehrenfest en prenant encore une densité d'états non perturbée semi elliptique et nous avons constaté que la densité d'états obtenus est numériquement indépendante de N pour N supérieur à 50. Il apparaît encore des "queues d'états" dues au phénomène de rétrécissement par le mouvement qui, pour un écart quadratique X donné, s'étalent lorsque V croit. (Au-delà d'une valeur critique, elles diminuent pour disparaître pour V infini : ou assiste au même phénomène que celui déjà décrit dans le cas d'un désordre dynamique binaire).

Il est important de noter que si V est nul, les queues d'états disparaissent et les bords de bande deviennent francs. Ce cas V = 0 correspond à un désordre statique gaussien, et les formules (45, 46) se réduisent alors aux formules de l'approximation du potentiel autocohérent traditionnelle. Certains auteurs[12] ont prétendu obtenir, dans l'approximation du potentiel autocohérent, des queues d'états pour le modèle d'Anderson avec un désordre Gaussien. Cette croyance répandue, fondée sur les arguments de Lifchitz [13], et corroborée par des calculs asymptotiques exacts[14] s'avère fausse pour l'approximation du potentiel autocohérent. On peut s'en rendre compte facilement : dans le cas statique, l'équation de Soven s'écrit :

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}X}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{2X^2}} \frac{\mathfrak{X}x - \Sigma'}{1-(\mathfrak{X}x-\Sigma')F(z-\Sigma')}\,dx = 0$$

ou encore

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}X}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{x^2}{2X^2}}}{1-(\mathfrak{X}x-\Sigma')F(z-\Sigma)}\,dx = 1 \qquad (48)$$

Le nombre de gauche de l'équation (48) est proportionnel à la transformée de Hilbert d'une gaussienne : la fonction dispersion de plasma. Si l'approximation du potentiel autocohérent permettait d'obtenir des queues d'états, cela signifierait que la partie imaginaire de la self-énergie $\Sigma(z)$ tendrait asymptotiquement vers 0 lorsque l'énergie $z = E + io$ tend vers $\mp\infty$. Nous allons montrer que ceci est impossible.

Pour simplifier les notations, posons :

$$\Sigma x = y$$

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}X} e^{-\frac{x^2}{2X^2}} = p(y)$$

$$\mu_n = \int_{-\infty}^{+\infty} p(y) y^n dy$$ moments de la gaussienne

L'équation de Soven (48) devient :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p(y)}{1-(y-\Sigma')F} dy = 1 \qquad (49)$$

avec $$F(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho_0(u)}{z-\Sigma'-u} du \qquad (50)$$

où $\rho_0(u)$ est la densité d'états non perturbée.

Nous allons écrire un développement asymptotique de (49,50) pour

$$z \to \infty \; ; \; \Sigma' \to 0 \; , \; F \to 0$$

Bien que la gaussienne ne soit pas à support borné, l'équation (49) admet le développement asymptotique[15] :

$$1 = \int p(y) \sum_{n=0}^{\infty} (y-\Sigma')^n F^n dy$$

$$= 1 - \Sigma' F + (\mu_2 + \Sigma'^2) F^2 + (-3\mu_2 \Sigma' - \Sigma'^3) F^3 + \mu_4 F^4 + \ldots$$

soit $$0 = -\Sigma' F + (\mu_2 + \Sigma'^2) F^2 - 3\mu_2 \Sigma F^3 + \mu_4 F^4 + \ldots \qquad (51)$$

D'autre part l'équation (50) se développe de la même manière :

$$\bar{F}(z) = \frac{1}{z} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_0(u) \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\Sigma + u}{z} \right)^n du$$

$$= \frac{1}{z} \left[1 + \frac{\Sigma + m_1}{z} + \frac{\Sigma^2 + 2\Sigma m_1 + m_2}{z^2} + \frac{\Sigma^3 + 3\Sigma^2 m_1 + 3\Sigma m_2 + m_3}{z^3} + \ldots \right] \quad (52)$$

avec $m_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_0(u) u^n du$ moments de ρ_0

Supposons que la densité d'états $\rho_0(u)$ soit paire (cela ne change rien au résultat final), on trouve, par élimination entre (51) et (52) :

$$\Sigma = \frac{\mu_2}{z} + \frac{3\mu_2^2 + \mu_2 m_2 - \mu_4}{z^3} + \ldots + \frac{a_{2n+1}}{z^{2n+1}} + \ldots \quad (53)$$

où manifestement a_{2n+1} est réel pour tout z. Par conséquent le développement (53) montre que, pour z = E + io grand, la partie imaginaire de la self énergie est nulle ; donc l'approximation du potentiel autocohérent statique ne permet pas de rendre compte de queues d'états infinies pour un désordre gaussien.

7 - DIFFICULTE D'UNE GENERALISATION : LES PROCESSUS SEMI-MARKOV

Nous avons étudié jusqu'ici la propagation d'une particule quantique soumise à un potentiel extérieur markovien. L'approximation markovienne implique évidemment que le bruit est sans mémoire : son évolution future ne dépend que de son état à l'instant présent, et non de son histoire passée.

Nous allons maintenant supposer que le potentiel stochastique auquel est soumise la particule possède une mémoire, ou, plus précisément, que son évolution est décrite par un processus "semi-Markov".

A - Définition d'un semi-Markov[1]

Un système ayant un certain nombre d'états discrets $\alpha,\beta,\gamma...$ a une évolution temporelle décrite par un processus semi-Markov si

i) le temps de séjours t du système dans l'état α est une variable aléatoire de densité de probabilité $\theta_\alpha(t)$ donnée

i) lorsque le système quitte l'état α, il a la probabilité $P_{\beta\alpha}$ de transiter vers l'état β.

La donnée des fonctions $\theta_\alpha(t)$ et des nombres $P_{\beta\alpha}$ définit entièrement le processus semi-Markov. On a évidemment :

$$\int_0^\infty \theta_\alpha(t)\,dt = 1$$

$$P_{\alpha\alpha} = 0 \qquad \sum_\beta P_{\beta\alpha} = 1$$

On peut alors définir la quantité $P_{\beta\alpha}(\tau)$ comme étant la probabilité de trouver le système dans l'état β à l'instant $t+\tau$, sachant qu'il a transité vers l'état α à l'instant t. On voit manifestement que l'indice de départ α et l'indice d'arrivée β jouent maintenant des rôles différents.
Les probabilités conditionnelles $P_{\beta\alpha}(t)$ vérifient de toute évidence l'équation dite "backward" :

$$P_{\beta\alpha}(t) = \sum_\gamma \int_0^t d\theta\, P_{\beta\gamma}(t-\theta) P_{\gamma\alpha}\, \theta_\alpha(\theta) + \delta_{\beta\alpha}\left[1 - \int_0^t \theta_\alpha(\gamma)\,d\gamma\right] \qquad (54)$$

Le propagateur associé

$$P_{\beta\alpha}(z) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^\infty P_{\beta\alpha}(t)\, e^{izt/\hbar}\, dt$$

vérifie

$$P_{\beta\alpha}(z) = \sum_\gamma i\hbar\, P_{\beta\gamma}(z)\, p_{\gamma\alpha}\, \theta_\alpha(z) + \delta_{\beta\alpha}\left[\frac{1}{z} - \frac{i\hbar}{z}\,\theta_\alpha(z)\right] \tag{55}$$

avec $$\theta_\alpha(z) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^\infty \theta_\alpha(t)\, e^{izt/\hbar}\, dt \tag{56}$$

Si l'on définit la fonction $\lambda_\alpha(z)$ par

$$\theta_\alpha(z) = \frac{\lambda_\alpha(z)}{z + i\hbar\,\lambda_\alpha(z)} \tag{57}$$

la relation (55) s'écrit

$$\sum_\gamma P_{\beta\gamma}(z)\left[z\,\delta_{\gamma\alpha} - i\hbar\,\dot{M}_{\gamma\alpha}(z)\right] = \delta_{\beta\alpha} \tag{58}$$

avec $$\dot{M}_{\gamma\alpha}(z) = \begin{cases} p_{\gamma\alpha}\,\lambda_\alpha(z) & \text{si } \alpha \neq \gamma \\ -\lambda_\alpha(z) & \text{si } \alpha = \gamma \end{cases}$$

ou, sous forme matricielle :

$$P(z) = \frac{1}{z - i\hbar\,\dot{M}(z)} \tag{59}$$

On constate donc que

i) si les fonctions $\theta_\alpha(t)$ sont de la forme

$$\theta_\alpha(t) = \frac{1}{\alpha} e^{-\lambda_\alpha t}$$

la matrice $\dot{M}$ s'identifie à la matrice de transition $\dot{P}$ d'un vrai processus de Markov, et la matrice P(t) vaut

$$P(t) = e^{t\dot{P}}$$

ii) Dans le cas général, l'opérateur $\hbar M(z)$ s'identifie à une self-énergie. M(z) est l'analogue de la fonction de mémoire introduite par Zwanzig[16] et Mori[17] en mécanique statistique. En effet la matrice P(t) vérifie alors :

$$i\hbar \frac{d}{dt} P = \int_0^t \dot{M}(t-\theta)\, P(\theta)\, d\theta$$

avec $$\dot{M}(z) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^\infty \dot{M}(t)\, e^{izt/\hbar}\, dt$$

iii) La matrice $\dot{M}(z)$ possède la valeur propre 0, mais les composantes du vecteur propre associé dépendent en général de z. Pour pouvoir définir une distribution de probabilité stationnaire, il faut donc que le vecteur propre associé à la valeur propre 0 soit indépendant de z, ce qui impose des relations fonctionnelles entre les différentes densité de probabilité des temps de séjour $\theta_\alpha(t)$.

B - Introduction de l'espace augmenté

L'hamiltonien de la particule est

$$H(t) = H_0 + V(t)$$

où le potentiel aléatoire V(t) vaut V_α lorsque le système extérieur qui le créé est dans l'état α.

Nous définissons, les opérateurs d'évolutions conditionnels $U_{\alpha\beta}(t)$ comme étant la moyenne de l'opérateur d'évolution, sur toutes les histoires du processus semi-Markov qui commencent à t = 0 par un transfert vers l'état β, et qui finissent à l'instant t, le système étant dans l'état α. Nous supposons d'autre part que le processus semi-Markov qui pilote le potentiel aléatoire V(t), possède une distribution de probabilité stationnaire $\{p^*_\beta\}$, de façon à définir l'opérateur d'évolution moyen $U(t)$ par

$$U(t) = \sum_{\alpha,\beta} U_{\alpha\beta}(t)\, p^*_\beta$$

les opérateurs d'évolution conditionnels $U_{\beta\alpha}$ sont alors solution de l'équation "backward" :

$$U_{\beta\alpha}(t) = \sum_\gamma \int_0^t d\tau\, U_{\beta\gamma}(t-\tau)\, p_{\gamma\alpha}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\tau\left[H_0+V_\alpha\right]}\theta_\alpha(\tau)$$

$$+\delta_{\beta\alpha}\left[1-\int_0^t \theta_\alpha(\tau)\,d\tau\right] e^{-\frac{it}{\hbar}\left[H_0+V_\alpha\right]} \qquad (60)$$

Notons que, à cause de la dissymétrie entre états initiaux α et états finaux β, il est impossible d'écrire une quelconque équation "forward". Si l'on définit les fonctions de Green conditionnelles :

$$G_{\beta\alpha}(z) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^\infty U_{\beta\alpha}(t)\, e^{izt/\hbar}\, dt$$

on obtient

$$G_{\beta\alpha}(z) = \sum_{\gamma} i\hbar\, G_{\beta\gamma}(z)\, p_{\gamma\alpha}\, \Theta_{\alpha}\left(z-(H_0+V_\alpha)\right)$$

$$+\delta_{\beta\alpha}\left[\frac{1}{z-(H_0+V_\alpha)} - i\hbar\,\frac{1}{z-(H_0+V_\alpha)}\,\Theta_{\alpha}\left[z-(H_0+V_\alpha)\right]\right]$$

où $\Theta_{\alpha}\left[z-\left[H_0+V_\alpha\right]\right]$ est l'opérateur quantique :

$$\Theta_{\alpha}\left[z-\left[H_0+V_\alpha\right]\right] = \frac{1}{i\hbar}\int_0^{\infty}\Theta_{\alpha}(t)\, e^{\frac{i}{\hbar}\left[z-(H_0+V_\alpha)\right]t}\, dt$$

la transformée de Laplace étant maintenant à valeur opérateur.

En généralisant les relations 55 et 58 on obtient finalement

$$G_{\beta\alpha}(z)\left[\delta_{\alpha\alpha}(z-H_0-V_\alpha) - i\hbar\, M_{\alpha\alpha}(z-H_0-V_\alpha)\right] = \delta_{\beta\alpha}$$

que l'on peut écrire sous forme matricielle :

$$\tilde{G}(z) = \frac{1}{z-(H_0+\tilde{V})\otimes 1 - i\hbar\,\dot{M}(z-H_0-\tilde{V})} \qquad (61)$$

$\tilde{G}(z)$ est la fonction de Green du système total, écrite dans l'espace augmenté qui est le produit de l'espace des états quantiques par l'espace des états du semi-Markov.

Dans le cas d'un système purement markovien la fonction de mémoire $\dot{M}(z)$ ne dépend pas de z, et s'identifie à la matrice de transition $\dot{P}$. On retrouve

$$\tilde{G}(z) = \frac{1}{z - (H_0 + \tilde{V}) \otimes \mathbb{1}_{\text{Markov}} - i\hbar\, \mathbb{1}_{\text{quantique}} \otimes \dot{P}}$$

par contre, dans le cas général, l'opérateur $\dot{M}(z - H_0 - \tilde{V})$ n'est pas décomposable. Dès que les dimensions des espaces quantique et stochastique sont grandes, l'équation (61) devient inextricable, et, évidemment, l'approximation du potentiel autocohérent ne peut être généralisée.

REFERENCES

1 R.Kubo,J.Phys.Soc.jap.9,935 (1954)
R.Kubo,in"Fluctuation,Relaxation and Resonnance in Magnetic Systems", p23.Scottish Universities Sommer School 1961 (D.Ter Haar editor), Oliver and Boyd.Edinburg and London.

2 W.Feller.An introduction to probability theory and its applications. Tomes I etII.J.Wiley,New York.1966.

3 P.W.Anderson,J.Phys.Soc.Jap.9,316 (1954)

4 A.Mookerjee,J.Phys.C6,1340 (1973),et 6,L205 (1973)

5 G.F.Koster,J.C.Slater,Phys.Rev.86 ,1208 (1954)

6 T.Kaplan,J.L.Gray,Phys.Rev.B14,3462 (1976),et,B15,3260 (1977)
H.W.Diehl,P.L.Leath,Phys.Rev.B19,587 (1976),et,B19,596 (1979)
T.Kaplan,P.L.Leath,J.L.Gray,H.W.Diehl,Phys.Rev.B21,4230 (1980)
L.Gray,T.Kaplan,Phys.Rev.B24,1872 (1981)

7 P.Soven,Phys.Rev.156,809 (1967)

8 E.Economou,M.Cohen,Phys.Rev.B5,2931 (1972)

9 P.Ehrenfest,T.Ehrenfest,Math.Naturw.Blätter 3 (1906),réimprimé dans "Paul Ehrenfest,collected scientific papers."(M.J.Klein editor) North Holland.Amsterdam (1959)

10 M.Kac:Probability,Number Theory and Stastistical Physics.Selected papers. (K.Baclawski,D.Donsker editors) M.I.T.press (1979)

11 R.G.Gordon,J.Math.Phys.9,655 (1968),et 9,1087 (1968)

12 S.Abe,Y.Toyozawa,J.Phys.Soc.Jap.50,2185 (1981)

13 I.M.Lifchitz,Adv.in Phys.13,483 (1964)

14 E.Brézin,G.Parisi,J.Phys.C13,L307 (1980)

15 M.Abramovitz,I.A.Stegun,Handbook of mathematical functions.Dover publications.New York (1970).p1003.

16 R.Zwanzig in"Lectures in theoretical physics"Vol.3.Wiley Interscience New York (1961)

17 H.Mori.Prog.Theor.Phys.(Kyoto) 34,423 (1965)

VI

UNE ANALYSE STOCHASTIQUE DU MODELE DE HUBBARD

UNE ANALYSE STOCHASTIQUE DU MODELE DE HUBBARD

Dans les chapitres précédents, nous avons montré qu'un système électronique correllé pouvait être décrit comme un système d'électrons indépendants interagissants avec des champs d'échange locaux, eux-mêmes créés par l'ensemble des électrons du système. Nous avons analysé la statistique de ces champs d'échange, et avons montré qu'ils créaient des moments magnétiques localisés. Cependant la nature physique de ces moments localisés reste mystérieuse : peut-on les observer expérimentalement ? Il est manifeste que la réponse à cette question dépend du rapport du temps de vie d'un moment local au temps caractéristique de la mesure : si le temps caractéristique des fluctuations locales d'aimantation (que nous supposons plus grand que le temps caractéristique des sauts d'un électron de site à site : $\tau_s \sim \frac{\hbar}{W}$) est long, ces moments localisés seront observables. Dans le cas contraire, les fluctuations d'aimantation vont perturber le système d'électrons itinérants, mais ne seront pas observables sous forme de moment magnétique localisé. Le but de ce chapitre est donc de caractériser la dynamique de ces fluctuations, à température nulle en fonction de U/W.

Dans la première partie nous analyserons de façon critique les différentes méthodes déjà utilisées dans la littérature pour décrire ces effets : dynamique au sens propre (dans le temps réel), et dynamique au sens figuré (dans le temps imaginaire pur, c'est-à-dire les températures inverses). Nous constaterons qu'à cette opposition temps réel-temps imaginaire s'adjoint une opposition aspect local-aspect délocalisé. Après avoir exposé, dans la deuxième partie, notre problématique d'une théorie dynamique dans le temps réel, nous développerons, dans la partie III, un modèle qui considère la moyenne stochastique de la diffusion d'électrons itinérants sur des fluctuations markoviennes de champ d'échange, construites par ces mêmes électrons délocalisés. Enfin, dans la dernière partie, nous esquissons une généralisation de cette théorie, qui prendra en compte la dynamique couplée des fluctuations locales de charge et d'aimantation.

I - REVUE DES METHODES DE TRAITEMENT DU MODELE DE HUBBARD TENANT COMPTE EXPLICITEMENT D'ASPECTS DYNAMIQUES

1°) Dynamique dans le temps réel

a) La méthode de Hubbard

Dans le troisième article de la série de papiers où Hubbard (1) introduit son modèle, l'auteur est le premier à remarquer que la propagation d'un électron dans une bande étroite correllée peut être décrite en utilisant une analogie d'alliage : l'énergie d'un électron "se posant" sur un site donné vaut :

- E_0 (l'énergie de la fonction de Wannier correspondante), si ce site était préalablement innoccupé
- E_0+U si ce site était occupé préalablement par un électron de spin opposé.

En conséquence, la densite d'états à un électron peut, en première approximation, être décrite par la densité d'états électronique d'un alliage binaire. (Les concentrations des deux constituants de l'alliage étant égales si l'on a un électron par atome, et si l'on suppose que le corps considéré est paramagnétique). Sur cette base, Hubbard utilise une méthode particulière de découplage des équations du mouvement du propagateur électronique (en utilisant la méthode de fonctions de Green élaborée par Zubarev (2)), et invente l'approximation du potentiel autocohérent ! La méthode utilisée est donc strictement identique à l'approximation d'alliage binaire de l'intégrale fonctionnelle que nous avons développée au chapitre III, si l'on suppose que l'amplitude du moment magnétique local vaut exactement 1. Elle décrit donc une transition métal-isolant quand μ varie, mais est incapable de produire une telle transition en température, pour U fixé.

Hubbard constate alors qu'en fait l'état interne de l'atome hôte varie au cours du temps, et qu'il faudrait tenir compte de cette dynamique interne dans l'approximation d'alliage. Il distingue alors trois processus différents de diffusion d'un électron incident sur un atome cible :

i) La diffusion d'un électron de spin σ sur un site initialement occupé par un électron de site $-\sigma$, telle qu'après cet évènement, l'électron diffu-

sé ait gardé le même spin σ, et la cible le même spin $-\sigma$. C'est le processus décrit dans l'approximation d'alliage statique.

ii) La diffusion d'un électron de spin σ sur une cible $-\sigma$, avec, pendant le processus, retournement du spin de l'électron diffusé, et retournement du spin de la cible (diffusion avec échange).

iii) L'émission par un site initialement doublement occupé de deux électrons de spins opposés, qui peut aussi être interprétée comme la diffusion d'un trou vers un état d'électron. Le processus inverse, à savoir l'absorption simultanée de deux électrons de spins opposés par un site initialement vide, apparaît alors comme la diffusion d'un électron vers un état de trou.

L'auteur remarque alors que ce mouvement de va et vient de l'atome cible entre les états vide et occupé doit élargir et rapprocher les deux résonnances situées aux énergies E_0 et E_0+U ; c'est le phénomène de rétrécissement par le mouvement que nous avons discuté au chapitre V, et qu'il nomme "resonnance broadening". Il inclut alors explicitement les processus ii) et iii) dans le découplage de la hiérarchie des équations du mouvement, et trouve encore une transition métal isolant (au sens de l'ouverture d'une bande interdite au niveau de Fermi) lorsque U varie. La valeur critique de U correspondent à l'annulation de la densité d'états au niveau de Fermi est cependant supérieure à celle obtenue dans le cas statique.

Ce résultat (ouverture d'une bande interdite) est à notre avis surprenant. Nous nous attendons en effet à ce que la dynamique interne des diffuseurs crée des queues de bande sur chacune des deux sous bandes obtenues dans l'approximation statique, et que, par conséquent, il y ait toujours une densité d'états non nulle au niveau de Fermi, sauf peut-être à la limite de U infini, où le système est strictement statique. Notons que Hubbard n'a pas entièrement décrit la dynamique interne des sites atomiques : il n'a pas tenu compte des réactions d'absorption ou d'émission d'un seul électron par les atomes, processus qui, contrairement à l'évènement (iii), ne peuvent pas s'interpréter en termes de diffusion.

b) La méthode de Pratt et Caron

Pratt et Caron (3), suivis par d'autres auteurs (4), focalisent leur attention sur la dynamique interne des atomes cible. Ils étudient la thermodynamique des états à zéro particule (noté ici $|\emptyset>$), à une particule (noté $|+>$ où $|->$ suivant qu'ils correspondent à l'occupation du site par un électron de spin $\uparrow$ ou $\downarrow$), et à deux particules (noté $|2>$), de l'atome couplé à un réservoir de fermions simulant le reste du cristal. Ceci correspond à un découplage, de type champ moyen, de l'hamiltonien de Hubbard. On obtient, en présence d'un champ magnétique h, l'hamiltonien d'un atome sous la forme :

$$H = U n_\uparrow n_\downarrow + \sum_{j,\sigma} t \left\{ c_\sigma^+ \langle c_{j\sigma} \rangle + \langle c_{j\sigma}^+ \rangle c_\sigma \right\} + E_F (n^\uparrow + n^\downarrow) - h \left[n^\uparrow - n^\downarrow \right] \qquad (1)$$

où $c_{j\sigma}^+$, $c_{j\sigma}$ sont les opérateurs de création ou d'annihilation d'un électron de spin σ sur le site j, plus proche voisin du site atomique considéré. c_σ^+ et c_σ sont les opérateurs homologues agissant sur le site central. Nous avons ajouté un terme de potentiel chimique (E_F est l'énergie de Fermi), car le nombre d'électrons n'étant pas conservé, il faut travailler en formalisme grand canonique.

Notons que, contrairement à ce qu'il apparaît dans la méthode de Hubbard, les processus élémentaires sont décrits par le terme de transfert entre plus proche voisins, et correspondent à l'absorption ou à l'émission d'un seul électron par l'atome.

Dans la base $|\emptyset>$, $|+> = c^+ |\emptyset>$, $|-> = c^+ |\emptyset>$ et $|2> = c^+ c^+ |\emptyset>$, l'hamiltonien (1) s'écrit sous la forme d'une matrice 4 x 4 :

$$H = \begin{vmatrix} 0 & ; & t \sum_j' \langle c_{j\uparrow}^+ \rangle & ; & t \sum_j' \langle c_{j\downarrow}^+ \rangle & ; & 0 \\ t \sum_j' \langle c_{j\uparrow} \rangle & ; & -E_F - h & ; & 0 & ; & -t \sum_j' \langle c_{j\downarrow}^+ \rangle \\ t \sum_j' \langle c_{j\downarrow} \rangle & ; & 0 & ; & -E_F + h & ; & t \sum_j' \langle c_{j\uparrow}^+ \rangle \\ 0 & ; & -t \sum_j' \langle c_{j\downarrow} \rangle & ; & t \sum_j' \langle c_{j\uparrow} \rangle & ; & U - 2E_F \end{vmatrix} \qquad (2)$$

Les auteurs font l'hypothèse d'invariance par translation, et posent donc

$$\langle c_j^+ \uparrow \rangle = c_\uparrow^* \quad ; \quad \langle c_j \uparrow \rangle = c\uparrow$$

$$\langle c_j^+ \downarrow \rangle = c_\downarrow^* \quad ; \quad \langle c_j \downarrow \rangle = c\downarrow$$

où $c_\uparrow$ et $c_\downarrow$ sont des nombres complexes qui apparaissent comme les "paramètres d'ordre" du système.

Le grand potentiel variationnel par atome s'écrit alors

$$\Omega = -kT \log \mathrm{tr}\, e^{-\beta H} - \frac{1}{2} t \sum_{j,\sigma}' \left\{ \langle c_\sigma^+ \times c_{j\sigma} \rangle + \langle c_{j\sigma}^+ \rangle \langle c_\sigma \rangle \right\} \qquad (3)$$

Dans le cas d'une bande demi remplie ($\langle n\uparrow + n\downarrow \rangle = 1$), l'énergie de Fermi vaut U/2. En absence de champ magnétique, la matrice (2) est aisément diagonalisable, et la minimisation du grand potentiel (3) donne une solution symétrique de spin :

$c_\uparrow = c_\downarrow$ avec deux solutions

$c = 0$

ou $$\mathrm{th}\,\beta\left[\frac{U^2}{16} + 2W^2|c|^2\right]^{1/2} = \frac{2}{W}\left[\frac{U^2}{16} + 2W^2|c|^2\right]^{1/2} \qquad (4)$$

où W = zt est la demi largeur de bande non perturbée, z étant comme d'ordinaire le nombre de plus proches voisins.

Autrement dit, le modèle donne une transition de phase entre une phase isolante (c = 0 : aucun transfert d'électrons entre sites voisins) et une phase conductrice ($c \neq 0$). Le calcul donne une transition du premier ordre, ce que les auteurs n'interprètent pas. Cet ordre de transition nous paraît obligatoire, en effet la susceptibilité relative au "paramètre d'ordre" c est proportionnelle à la fonction de corrélation $\langle c_\uparrow^+ c_\uparrow \rangle = \langle c_\downarrow^+ c_\downarrow \rangle$, qui représente un nombre d'électrons, et ne peut évidemment pas diverger à cause du principe de Pauli.

Notons que la relation de stationnarité du grand potentiel variationnel (3) peut s'écrire

$c = \mathrm{tr}\,\rho c_\uparrow = \mathrm{tr}\,\rho c_\downarrow$ où ρ est la matrice densité associée à l'hamiltonien (2). Elle signifie donc que la population électronique de l'atome reste stationnaire au cours du temps car le bilan d'échange de particules avec le réservoir extérieur est de somme nulle. Cependant la relation (4) ne fixe pas la phase du "paramètre d'ordre" : l'apparition d'une valeur finie de c correspond à une brisure de symétrie du groupe de jauge (le système de fermions est "superfluide" en phase conductrice, et donc écrante toute charge supplémentaire (5)). La symétrie brisée étant continue on doit voir apparaître un mode de Goldstone qui est justement lié à une variation spatiotemporelle de la phase de c. Les excitations élémentaires du système devraient être analogues aux ondes de spin ou aux phasons apparaissant dans les phases incommensurables (6). On conçoit d'autre part que, si la rigidité du système relativement à la phase est de courte portée, la phase métallique soit formée d'ilots conducteurs séparés (analogues aux vortexes des supraconducteurs de deuxième espèce), c'est-à-dire que l'on ait affaire à un très mauvais métal. Ces considérations relatives à la symétrie de jauge brisée n'ont à notre connaissance jamais été étudiées. Cependant, on peut avancer une objection fondamentale, d'origine mathématique, aux calculs conduisent à la transition de phase décrite par la relation (4). Pratt et Caron remarquent que la relation d'anticommutation $c_i^+ c_j + c_j c_i^+ = 0 : (i \neq j)$ doit entraîner $\langle c_i^+ \rangle \langle c_j \rangle + \langle c_j \rangle \langle c_i^+ \rangle = 0$, c'est-à-dire que les quantités $\langle c_i \rangle$ doivent être des "anticommutating c-numbers" : elles doivent appartenir à une algèbre de Grassman. Dans ce cas le calcul thermodynamique doit se faire en utilisant les règles grammaticales élaborées par Berezin (7), ce qui jette des doutes sérieux sur la validité des résultats obtenus en utilisant l'algèbre classique.

Si l'on rejette cette objection, le calcul peut être effectué dans le cas d'un remplissage non symétrique ($\langle n_\uparrow + n_\downarrow \rangle \neq 1$, $E_F \neq U/2$). Les auteurs trouvent alors un état d'équilibre où $\langle c_\uparrow \rangle$ est différent de $\langle c_\downarrow \rangle$, ceci à toute température. Le système est alors toujours métallique et ferromagnétique, ce qui est en accord avec le théorème de Nagaoka (8).

Ce résultat montre cependant que le cas du remplissage $\langle n_\uparrow + n_\downarrow \rangle = 1$ est extrêmement singulier. En effet en présence d'un champ magnétique, le système à l'équilibre est conducteur avec $\langle c \rangle \neq \langle c \rangle$, on ne peut donc pas,

quoi qu'en dise les auteurs, définir une susceptibilité magnétique en phase isolante, puisque l'application d'un champ magnétique doit provoquer une transition du premier ordre. Pour la même raison, on ne peut pas définir de densité d'états au niveau de Fermi : $\int = - \frac{d^2\Omega}{dE_F^2}$.

Ce modèle, qui incorpore de façon essentielle la dynamique des électrons est physiquement très parlant, mais on devrait l'étendre à des agrégats d'atomes (en utilisant une approximation du type Bethe) pour en tester la validité.

Notons enfin deux études différentes qui ont pour point commun avec le modèle précédent la prise en compte explicite de la structure interne à quatre états d'un site atomique :

α) Castellani et al (9) ont étudié le groupe de symétrie engendré par les rotations de spin (entre autres l'échange des états $| + >$ et $| - >$) et le groupe isomorphe agissant sur l'espace des charges (en particulier l'échange des états $| \emptyset >$ et $| 2 >$). Ils ont montré qu'après une décimation, l'hamiltonien effectif obtenu devait être invariant par ce groupe, et définissait un nouveau modèle généralisant celui de Blume, Emery et Griffith (10) élaboré pour rendre compte des propriétés du mélange He^3 - He^4. Cependant ces considérations n'ont pas encore permis de calculer un diagramme de phase.

β) Hirsch (11) a étudié la transition métal isolant pour un cristal cubique simple par une méthode de groupe de renormalisation dans l'espace direct. Partant des quatres états internes d'un atome, il sélectionne par une méthode très astucieuse les quatres états de plus basse énergie d'un agregat cubique de 27 atomes, et constate alors que le couplage entre ces états et ceux des agrégats voisins s'écrit formellement comme le couplage des quatres états internes d'un atome avec les états de ses voisins dans le modèle de Hubbard original, avec une constante de transfert t et un potentiel U renormalisés. Etudiant alors les relations de recurrence entre l'agrégat d'ordre n et l'agrégat d'ordre n + 1, il constate que pour n infini, les constantes t et U tendent soit vers le point fixe $\frac{U}{t} = 0$ (qui décrit un métal normal) soit vers le point fixe $\frac{U}{t} = \infty$ (qui décrit un isolant) suivant la position de la valeur d'origine du rapport $\frac{U}{t}$ par rapport à une valeur critique, ce qui prouve que, à trois dimensions, le modèle de Hubbard décrit bien une transition métal-isolant. Cependant, ne semblant pas avoir connaissance

du modèle de Pratt, il n'a pas étudié le comportement critique de la valeur moyenne de l'opérateur C_i dans l'état fondamental, où i est le site central de l'agrégat.

2°) Dynamique dans le temps imaginaire pur

La notion de "dynamique dans le temps imaginaire" fait référence à l'évaluation de la fonction de partition du modèle de Hubbard par la méthode de l'intégrale fonctionnelle. Comme nous le montrons dans l'annexe I la fonction de partition peut s'écrire, si l'on néglige les fluctuations de champ de Coulomb :

$$Z = \int \prod_i \mathcal{D}\mu_i(s)\, e^{-\int_0^\beta \frac{U}{4} \sum_i' \mu_i^2(s)\, ds}\, \mathcal{Z}\left(\{\mu_i(s)\}\right) \qquad (5)$$

avec

$$\mathcal{Z}\left(\{\mu_i(s)\}\right) = Z_0 \exp\left[\sum_\sigma' \mathrm{Tr} \log\left(1 - \sigma V G_\sigma^0\right)\right] \qquad (6)$$

où Z_0 est la fonction de partition du système électronique non perturbé ($U = 0$). $G_{0\sigma}$ est la fonction de Green de température correspondante. La trace est prise à la fois sur les sites, et sur les temps imaginaires s. Le potentiel perturbateur dynamique $V_{ij}(s_1, s_2)$ s'écrit :

$$V_{ij}(s_1,s_2) = -\frac{U}{2} \mu_i(s_1)\, \delta_{ij} \delta(s_1 - s_2)$$

Notons que $z(\{\mu_i(s)\})$ étant une fonction de partition de fermions, le potentiel $V(s_1,s_2)$ ne doit posséder, en représentation de Matsubara, que des fréquences de boson $\omega_n = \frac{2n\pi}{\beta\hbar}$. Autrement dit, la fonction de partition totale du système apparaît comme la fonction de partition d'un système d'électrons indépendants, interagissant avec un champ de bosons (les $\mu_i(s)$) qui décrit les fluctuations magnétiques du système, et qui a été nommé champ de paramagnons.

a) Cas où U est petit

Dans la cas où U est petit, le logarithme de l'expression (6) peut être développé en puissances de U, c'est-à-dire en puissance de V :

$$\sum_{\sigma} \mathrm{Tr} \log\left(1-\sigma V G^{\circ}_{\sigma}\right) = \sum_{\sigma}' \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sigma^m}{m} \mathrm{Tr}\left(V G^{\circ}_{\sigma}\right)^m \qquad (7)$$

Notons, comme l'a remarqué Hertz (12) que

- si le champ magnétique est nul, les deux fonctions de Green non perturbées G°_{σ} sont égales, et il n'apparaît alors, dans le développement (7) que des termes d'ordre pair en U.

- si l'on tronque le développement (7) à l'ordre 4 en V, l'expression (7) apparaît similaire à une fonctionnelle énergie libre de Landan. Le champ "paramètre d'ordre" est alors $\{\mu_i(s)\}$ qui, contrairement à ce qui apparaît classiquement, à une dépendance "temporelle". Cependant l'extension dans la quatrième dimension temporelle est réduite à l'intervalle $[0, \beta]$. Le système ne devient vraiment quadridimentionnel qu'à température nulle.

Si l'on limite le développement du logarithme à l'ordre 2, la fonction de partition définit alors un modèle gaussien :

$$Z = Z_0 \int \prod_i \mathcal{D}\mu_i(s)\, e^{-\frac{U}{2}\int_0^{\beta} \Phi(\{\mu_i(s)\})\, ds}$$

avec $$\Phi(\{\mu_i(s)\}) = -\sum_i \mu_i(s) \sum_{\sigma}' G^{\circ}_{i i,\sigma}(s, s^+)$$

$$+ \sum_{ij}' \int_0^{\beta} \mu_i(s-s_1)\mu_j(s_1)\left[\delta(s-s_1) + \frac{U}{2}\sum_{\sigma}' G^{\circ}_{ij,\sigma}(s-s_1) G^{\circ}_{ji,\sigma}(s_1-s)\right] ds$$

dont la fonction de partition est aisément calculable en passant en représentation de vecteur d'onde et en fréquences de Matsubara. Il suffit alors de dériver deux fois le grand potentiel $\Omega = -kT\mathrm{Log}Z$ par rapport au champ magnétique pour obtenir la susceptibilité magnétique.

Le calcul est donc similaire à la méthode du "développement à une boucle" utilisée en théorie des transitions de phase (13) et donne évidemment les mêmes résultats que ceux obtenus par l'approximation des phases aléatoires (RPA) (14) : la susceptibilité obtenue est la susceptibilité renforcée de Stoner : $X = \dfrac{X_0}{1-\frac{U}{2} X_0}$

et la chaleur spécifique du système (obtenue en différentiant deux fois le grand potentiel par rapport à la température) devient proportionnelle à $kT \text{ Log } \frac{1}{1-U\rho(E_F)}$ où $\rho(E_F)$ est la densité d'états moyenne au niveau de Fermi, calculée à la température T. Notons que ce résultat vérifie le principe de Nernst, à la différence de notre calcul de fluctuations classiques élaboré au chapitre précédent, qui n'était valable qu'à haute température.

Il faut remarquer que ce calcul n'est justifié que pour U petit. En effet le terme en $\mu(i\omega_n)^2$ dans l'intégrale gaussienne est proportionnel à $1 - \frac{U}{2} X_0(i\omega_n)$ ou $X_0(z)$est la susceptibilité dynamique du gaz électronique non perturbé. Ce terme change donc de signe à l'instabilité de Stoner, rendant l'intégrale gaussienne divergente. Nous savons d'autre part, d'après l'analyse des chapitres III et IV, que l'anomalie de Stoner n'a jamais lieu, l'état d'équilibre du système étant, alors renormalisé par les fluctuations du champ d'échange. Ceci signifie que les termes en U^4, U^6 etc... extraits du développement (5) deviennent extrêmement importants même pour U petit, et doivent être inclus dans l'intégrale (6), générant alors un développement diagrammatique qui fait toute la difficulté du problème des paramagnons (15).

b) Cas où U est grand

L'approche dynamique (en temps imaginaire) du problème de Hubbard dans toute la gamme des U est due à Evenson, Schrieffer, Wang (16) et Hamann (17). Nous n'allons en faire qu'une esquisse. Les auteurs considèrent que chaque site peut être isolé d'un milieu moyen, à définir de façon autocohérente. Dans ces conditions l'hamiltonien du système doit être équivalent, pour un site i donné, à celui du modèle d'Anderson :

$$H = H_0 + H_T + U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

où H_0 est l'hamiltonien de la bande effective vue par le site i, H_T est un terme de transfert couplant la fonction de Wannier située en i avec le reste de la bande, et $U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$ est le terme de corrélation électronique sur le site i. En absence de ce dernier terme, l'hamiltonien H_T définit alors une largeur Γ pour le niveau virtuel situé en i.

La fonction de partition s'écrit alors comme une intégrale fonctionnelle où n'apparaît qu'un seul champ d'échange : celui situé en i

$(\mu_i(s))$, et est donc une simplification à un site des formules (5) et (6).

Le calcul se fait alors en deux étapes. Tout d'abord, on décompose le potentiel dynamique en une partie statique V_0, et une partie dynamique V_1 décrivent les fluctuations autour de la valeur moyenne statique.

$$V(s_1,s_2) = V_0 + V_1$$

$$V_0(\mu) = -\frac{u}{2}\mu\,\delta(s_1-s_2)$$

$$V_1(\mu) = -\frac{u}{2}\left[\mu(s_1)-\mu\right]\delta(s_1-s_2)$$

La fonction de partition partielle (6) s'écrit alors

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}(\mu(s)) &= Z_0 \exp\left[\sum_\sigma \mathrm{Tr}\log\left[1-\sigma(V_0+V_1)G^0_\sigma\right]\right]\\ &= Z_0 \exp\left[\sum_\sigma \mathrm{Tr}\log\left[(1-\sigma V_0 G^0_\sigma)\left(1+\frac{1}{1-\sigma V_0 G^0_\sigma}\sigma V_1 G^0_\sigma\right)\right]\right]\\ &= Z(\mu)\exp\sum_\sigma \mathrm{Tr}\log\left[1+\frac{1}{1-\sigma V_0 G^0_\sigma}\sigma V_1 G^0_\sigma\right] \qquad (8)\end{aligned}$$

où $Z(\mu)$ est la fonction de partition du système électronique en présence du champ statique μ.

Ensuite on estime que les fluctuations thermiques de $\mu(s)$ autour de sa valeur moyenne μ sont petites, et on développe alors le logarithme de l'expression (8) à l'ordre 2 en puissance de V_1. Cette approximation, proche de celle décrite dans le paragraphe précédent, a été baptisée RPA'. L'intégrale fonctionnelle devient :

$$Z = \int d\mu \left\{ Z(\mu) \int \mathcal{D}\Delta\mu(s) \exp\left[\sum_{\sigma,n=1,\infty} \frac{\sigma^n}{n} \mathrm{Tr}\left[\frac{1}{1-\sigma V_0(\mu) G^0_\sigma} V_1\left(\Delta\mu(s)\right) G^0_\sigma\right]^n\right]\right.$$

L'intégrale en $\Delta\mu(s) = \mu(s) - \mu$ est alors gaussienne, et décrit l'habillage de la fonction de partition statique $Z(\mu)$ par les fluctuations quantiques du champ $\mu(s)$ autour de la valeur μ. On obtient alors :

$$Z = \int d\mu\, \tilde{\mathcal{Z}}(\mu) \equiv \int d\mu \exp\left[-\beta \tilde{F}(\mu)\right]$$

$\tilde{F}(\mu)$ étant l'énergie libre habillée du système lorsque la valeur moyenne du champ d'échange vaut μ. La fonction de partition est alors évaluée en utilisant la méthode du col, c'est-à-dire en minimisant $\tilde{F}(\mu)$. On retrouve

que, suivant la valeur de U, l'énergie libre variationnelle $\tilde{F}(\mu)$ présente deux minima ($\pm \mu_0$, valeur du moment magnétique local) ou un seul minimum ($\mu_0 = 0$, aucun moment magnétique local).

Ce calcul a donc permis de renormaliser le moment effectif local, mais repose sur une approximation d'interaction d'un site avec une bande effective dont les caractéristiques, qui dépendent a priori de la valeur du moment magnétique local, n'ont pas été définies de manière autocohérente. D'autre part l'analyse a permis de calculer la contribution à l'énergie libre des petites fluctuations temporelle du champ d'échange autour de sa valeur statique, mais n'a pas tenu compte, dans le cas U grand, des histoires de champ d'échange associées à des retournements du moment entre les valeurs μ_0 et $-\mu_0$. Ce modèle repose donc entièrement sur une approximation à un site, et dépend de façon critique de la largeur Γ du niveau virtuel sur ce site, qui n'est pas définie de façon autocohérente. Il ne se prête donc à aucune évaluation quantitative à partir des caractéristiques de la bande électronique non perturbée, et n'a donc qu'une valeur descriptive.

Pour rendre compte des effets de retournement du champ d'échange entre les valeurs $-\mu_0$ et $+\mu_0$, Hamann et Schrieffer (17) ont approximé la fonction de Green de l'impureté en présence d'un champ d'échange dynamique en l'écrivant comme somme de deux termes :

$$G = G_0\,(\mu(s)) \;+ G_1\,(\mu(s))$$

G_0 étant la fonction de Green du problème statique évalué pour la valeur instantanée $\mu(s)$ du champ d'échange (fonction de Green "adiabatique") et G_1 étant la fonction de Green associée aux "transitoires"(G_1 est nul pour un champ d'échange statique). En approximant $G_0(\mu(s))$ par une fonction de Green d'essai ayant un bon comportement asymptotique, un calcul approché permet d'écrire

$$Z = \int \mathcal{D}\mu(s)\, \exp -\beta\left[-V\left[\mu(s)\right] + T\left[\mu(s)\right]\right]$$

où $V\,(\mu(s))$ est calculé à partir de l'approximation de $G_0\,(\mu(s))$ et décrit une "énergie potentielle", et où $T\,(\mu(s))$, nul pour une histoire statique, décrit une énergie cinétique. Les auteurs cherchent alors les histoires $\mu(s)$ décrivant des retournements entre $-\mu_0$ et $+\mu_0$, qui maximisent l'"action"

T-V, et montrent que si la durée moyenne de séjours dans l'état + μ_0 ou - μ_0 est supérieure à β, ce qui apparaît pour de hautes températures , l'approximation statique est alors justifiée, par contre dans le cas contraire (β grand, basses températures) les histoires associées aux retournements du champ d'échange donnent une contribution importante à la fonction de partition. Ceci justifie donc le fait que notre approximation statique, élaborée au chapitre IV soit valable à haute température, mais décrive mal l'état fondamental du modèle de Hubbard à température nulle.

En conclusion de cette revue de la littérature, nous constatons qu'aucune des théories existantes ne permet de caractériser quantitativement les effets de la dynamique des fluctuations sur les caractéristiques d'équilibre du système d'électrons correllés, mais qu'elles servent de guide pour construire une théorie autocohérente. Il s'agit d'arriver à concilier une description dynamique locale (vraie dynamique interne d'un atome cible ou pseudodynamique du champ d'échange), avec une description d'un milieu moyen étendu, construit de façon autocohérente par l'ensemble des diffuseurs locaux. D'autre part, l'étude dans le temps imaginaire pur étant par trop abstraite, pour avoir une image physique facile à interpréter il est manifestement préférable de travailler avec le vrai temps. C'est le programme que nous nous proposons de développer dans le paragraphe qui suit.

II - PROBLEMATIQUE D'UNE THEORIE DYNAMIQUE DANS LE TEMPS REEL

Si l'on veut décrire effectivement une dynamique réelle du modèle de Hubbard, tout en gardant les notions de champ d'échange et de champ de Coulomb, il faut étudier l'opérateur d'évolution du modèle de Hubbard, et non sa fonction de partition. Nous allons montrer que l'opérateur d'évolution peut, lui aussi, s'exprimer sous forme d'une intégrale fonctionnelle. Le calcul, bien que très proche de celui de la fonction de partition, mérite d'être légèrement détaillé.

L'opérateur d'évolution s'écrit formellement :

$$U(t) = T_s \left[e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \left[H_0(s) + \sum_i \frac{U}{4} \left[(n_i\uparrow + n_i\downarrow)^2(s) - (n_i\uparrow - n_i\downarrow)^2(s) \right] \right] ds} \right] \qquad (10)$$

où H_0 est l'hamiltonien à un corps décrivant la bande en absence d'interaction.

La relation de Hubbard-Stratanovitch :

$$e^{\beta X^2} = (\beta/\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta [x^2 - 2xX]} dx$$

valable pour tout opérateur borné X, et pour tout nombre complexe z non réel négatif permet d'écrire les identités :

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{U}{4}[n_i\uparrow + n_i\downarrow]^2} = \left(-\frac{i}{\hbar}\frac{U}{4\pi}\right)^{1/2} \int e^{\frac{i}{\hbar}\frac{U}{4}[\nu_i^2 - 2\nu_i(n_i\uparrow + n_i\downarrow)]} d\nu_i$$

et

$$e^{+\frac{i}{\hbar}\frac{U}{4}[n_i\uparrow - n_i\downarrow]^2} = \left(\frac{i}{\hbar}\frac{U}{4\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{U}{4}[\mu_i^2 - 2\mu_i(n_i\uparrow - n_i\downarrow)]} d\mu_i$$

qui, introduites dans (10) pour chaque valeur du temps intermédiaire s donne la relation fondamentale :

$$U(t) = \int \prod_i \mathcal{D}\mu_i(s)\mathcal{D}\nu_i(s)\, e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \sum_i \frac{U}{4}[\mu_i^2(s) - \nu_i^2(s)]ds} \; T_s\, e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t H[\{\mu_j(s), \nu_k(s)\}] ds} \qquad (11)$$

avec

$$H[\{\mu_j(s), \nu_k(s)\}] = H_0(s) + \sum_i \frac{U}{2}\left[\nu_i(s)[n_i\uparrow + n_i\downarrow](s) - \mu_i(s)[n_i\uparrow - n_i\downarrow](s) \right]$$

où les préfacteurs en racine carrée ont été inclus dans la définition des mesures $\mathcal{D}\mu_i(s)$ et $\mathcal{D}\nu_i(s)$.

Les formules (11) signifient que l'opérateur d'évolution est la somme sur toutes les histoires des champs d'échange $\mu_i(s)$ et de Coulomb $\nu_i(s)$, d'opérateurs d'évolution d'électrons indépendants interagissant avec ces deux champs dynamiques. Cette somme est pondérée par un facteur de phase dépendant des histoires considérées. L'intégrale fonctionnelle (11) n'est évidemment pas calculable exactement. Remarquons cependant que, contrairement à ce qui apparaissait pour l'intégrale fonctionnelle de la fonction de partition, les deux champs $\nu_i(s)$ et $\mu_i(s)$ sont réels, et l'hamiltonien $H\left[\{\mu_j(s)\}, \{\nu_k(s)\}\right]$ est hermitique.

Nous allons approximer l'intégrale fonctionnelle (11) par l'opérateur d'évolution variationnel $U_v(t)$ défini par :

$$U_v(t) = \int \prod_i d\mu_i(s)\, d\nu_i(s)\, \mathcal{P}_v\left[\{\mu_j(s), \nu_k(s)\}\right] \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \sum_i \frac{U}{4}\left[\mu_i^2(s) - \nu_i^2(s)\right] ds\right] \times \mathcal{T}_s \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^t H\left[\{\mu_j(s), \nu_k(s)\}\right] ds\right] \qquad (12)$$

où $P_v\left[\{\mu_j(s), \nu_k(s)\}\right]$ est une fonction de poids définissant un processus de Markov. Cette approximation consiste à dire que les champs de Coulomb et d'échange créés par l'ensemble des électrons du système ont une dynamique de type markovienne.

Nous ne connaissons aucun argument convaincant qui permette de justifier cette affirmation, si ce n'est qu'à basse température et pour U grand on s'attend à ce que le système d'électrons ait une grande tendance à la localisation, ce qui signifie que l'évolution du système des champs locaux est alors lente, procède par saut, et a probablement une mémoire courte. Soulignons cependant que la classe des processus de Markov est très large, et que l'hypothèse d'une dynamique markovienne permet d'obtenir des résultats quantitatifs explicites, comme l'a montré Glauber [18] dans son étude stochastique du modèle d'Ising.

Il s'agit enfin de choisir le processus de Markov définissant l'opérateur d'évolution variationnel $U_v(t)$ de façon à ce que ce dernier décrive une dynamique électronique qui génère en retours une dynamique des champs locaux compatible avec le processus choisi.

III - LE MODELE BINAIRE DYNAMIQUE

Nous supposerons, dans tout ce paragraphe, que les fluctuations de champs de Coulomb sont négligeables en première approximation (ce que nous avons justifié thermodynamiquement dans le chapitre IV). Il s'agit alors de choisir une classe de processus de Markov définissant la dynamique du champ d'échange. Le modèle de fluctuations statiques, développé au chapitre IV, conduit à une distribution binaire de champ d'échange à basse température, l'amplitude de ce champ valant + 1 dans la limite où le potentiel d'interaction U est très grand, et où le champ d'échange est vraiment statique. Nous guidant sur ce résultat, nous posons que l'amplitude instantanée du champ d'échange vaut + 1, et que les dynamiques locales sur deux sites différents sont, en première approximation, indépendantes. Ce point de vue est assez proche de celui de Hubbard, discuté au paragraphe IIa, qui considère que le potentiel local vu par un électron vaut 0 ou U, et est dynamique. Cependant Hubbard envisage des diffusions avec retournement de spin alors que l'hamiltonien (11) exclut ce genre de processus, les variations de polarisation magnétique locale n'étant dues qu'à des flux instantanés différents d'électrons de spin opposés. (approche hydrodynamique). Notons que, dans cette approximation, le facteur de phase

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \sum_i \frac{U}{4}\mu_i^2(s)\,ds}$$

est indépendant de l'histoire considérée. L'opérateur d'évolution variationnel s'écrit alors, à un facteur de phase non aléatoire près :

$$U_V(t) = \int \prod_i \mathcal{P}_V\left(\mu_i(s)\right) d\mu_i(s)\, T_s\, e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t H\left(\{\mu_j(s)\}\right) ds} \qquad (13)$$

et décrit donc la propagation d'électrons indépendants dans un alliage binaire markovien, problème que nous avons étudié au chapitre V. En absence de champ magnétique, le système électronique étant supposé paramagnétique, les champs d'échange $\mu = +1$ (état $|+>$) et $\mu = -1$ (état $|->$) ont le même temps de vie λ^{-1}. La matrice de transition du processus de Markov s'écrit

$$\dot{P} = \begin{vmatrix} -\lambda & \lambda \\ \lambda & -\lambda \end{vmatrix} \qquad (14)$$

où λ est l'unique paramètre variationnel du problème .

L'hamiltonien du système, écrit dans l'espace augmenté (voir chapitre V) s'écrit

$$\tilde{\mathcal{H}} = \tilde{\mathcal{H}}_{\uparrow} + \tilde{\mathcal{H}}_{\downarrow} + \tilde{\mathcal{H}}_{\text{Markov}}$$

avec
$$\begin{cases} \tilde{\mathcal{H}}_{\sigma} = \left(\sum_{ij} t_{ij} c^{+}_{i\sigma} c_{j\sigma}\right) \otimes \prod_{k} \tilde{1}_{k} + \sum_{i} c^{+}_{i\sigma} c_{i\sigma} \otimes \tilde{V}_{i\sigma} \\ \tilde{\mathcal{H}}_{\text{Markov}} = 1_{el} \otimes \sum_{i} i\hbar \dot{P}_{i} \end{cases} \qquad (15)$$

où $\tilde{1}_{k}$ est l'identité agissant dans l'espace des états de champ d'échange situé sur le site k, et où le potentiel d'interaction $\tilde{V}_{\sigma}$, rapporté à la base $\{|+>, |->\}$ de cet espace, s'écrit

$$\tilde{V}_{\sigma} = -\sigma \frac{U}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \qquad (16)$$

La généralisation de l'approximation du potentiel autocohérent, décrite au chapitre V, nous permet alors d'obtenir la fonction de Green électronique $G_V(z)$, transformée de la place de l'opérateur d'évolution variationnel $U_V(t)$. Nous sommes donc en mesure, pour un inverse de temps de vie λ donné, de calculer toutes les propriétés à un corps du système.

Le calcul de la moyenne d'histoire, c'est-à-dire de l'intégrale fonctionnelle (13) définissant l'opérateur d'évolution variationnel $U_V(t)$ peut donc s'effectuer facilement. Le temps de vie moyen λ^{-1} du champ d'échange est alors une quantité ayant un sens physique très clair, contrairement au "temps de vie dans le temps imaginaire pur" qui apparaît dans l'évaluation "dynamique" de la fonction de partition [17]. Toute la difficulté du problème consiste maintenant à définir le seul paramètre variationnel de la théorie, à savoir l'inverse du temps de vie λ, de façon autocohérente.

La méthode naturelle, que nous avons utilisée dans notre théorie des fluctuations statiques du champ d'échange (chapitre IV) serait de fixer λ à la valeur qui minimise le grand potentiel total Ω_T du système. Nous ne connaissons malheureusement aucune technique permettant d'évaluer cette dernière quantité. En effet le grand potentiel total doit s'exprimer comme la somme d'une contribution purement électronique, calculable à partir des

caractéristiques CPA du système, et d'une contribution due aux fluctuations du champ d'échange qui, contrairement à ce qui apparaît en théorie statique, ne doit pas s'annuler à température nulle si le système reste dynamique, comme le montre par exemple le calcul RPA discuté au paragraphe I2. Nous ne savons pas comment calculer ce dernier terme. D'autre part le premier terme ne peut certainement pas s'exprimer comme une moyenne d'histoire du grand potentiel électronique associé à chacune des histoires, en effet $H(\{\mu_j(s)\})$ dépend explicitement du temps et décrit donc un système ouvert pour lequel on ne peut pas définir de potentiel thermodynamique. Il resterait alors, pour évaluer ce terme électronique, à utiliser la méthode de l'intégrale sur la constante de couplage. Or la structure de l'équation de Soven dynamique ne permet plus d'utiliser les découplages utilisés par Ducastelle et Gautier [19] pour obtenir une formule analytique, et l'intégrale sur la constante de couplage devrait donc être effectuée numériquement.

Nous sommes donc contraints à abandonner l'idée de minimiser un grand potentiel variationnel, et devons au contraire établir une règle d'autocohérence explicitement dynamique. Nous allons développer ce programme en plusieurs étapes, en étudiant de différents points de vue le processus dynamique qui conduit à la formation de moments localisés.

a) Dynamique de la formation de moments localisés

Nous avons déjà remarqué que la dynamique de la polarisation électronique, telle qu'on la comprend à partir de l'hamiltonien (14), est d'origine hydrodynamique : il n'y a aucun phénomène de retournement de spin. Au contraire, le potentiel local instantané ressenti par les électrons sur un site donné dépend du spin des électrons considérés : si le champ d'échange est par exemple dans l'état $|+>$, il attire les électrons de spin $\uparrow$ et repousse ceux du spin $\downarrow$, tendant à la formation d'une polarisation locale. Lorsque le champ d'échange se retourne (instantanément pour notre modèle binaire markovien), la polarisation de spin a tendance a vouloir se retourner, mais ne suit pas instantanément la variation du champ d'échange : sa vitesse de retournement est définie par la diffusion des charges vers les sites voisins. En conséquence on conçoit que l'amplitude de la polarisation de spin locale instantanée soit petite si le temps de vie du champ d'échange est court, et augmente avec ce temps de vie. Dans la mesure où nous savons que le modèle statique est juste dans la limite des U très grand, et que dans ce cas la polarisation locale de spin et le champ d'échange s'identifient et valent tous

deux ∓ 1, nous posons qu'en présence d'un champ d'échange instantané $\mu = \mp 1$, la polarisation locale de spin S régresse vers la valeur du champ d'échange μ, avec une constante de temps $\alpha(\mu)^{-1}$ qui décrit la diffusion locale des charges en présence du champ local μ. Ces hypothèses de bon sens vont nous permettre d'évaluer l'amplitude moyenne de la polarisation de spin.

Supposons qu'à l'instant t = 0, il règne sur le site i une polarisation de spin S_0, et un champ d'échange μ. Pendant tout l'intervalle de temps τ où le champ d'échange reste fixe, la polarisation instantanée vaut

$$S(t) = \mu + (S_0 - \mu)\, e^{-\alpha(\mu) t}$$

qui est solution de l'équation différentielle

$$\frac{dS(t)}{dt} = -\alpha(\mu)\left[S(t) - \mu\right]$$

Au bout du temps τ, le champ d'échange se retourne, et, pendant toute la période ultérieure où il reste fixe, la polarisation de spin régresse, à partir de sa valeur atteinte à l'instant τ, vers la valeur $-\mu$, avec la constante de temps $\alpha(-\mu)$. En conséquence, pour une histoire de champ d'échange $\mu(t)$ donnée, l'équation différentielle régissant l'évolution de la polarisation de spin locale S(t) est :

$$\frac{dS(t)}{dt} = -\alpha\left[\mu(t)\right] \cdot \left\{ S(t) - \mu(t) \right\} \tag{17}$$

avec la condition initiale $S(t = 0) = S_0$

On obtient facilement la solution :

$$S\left(t, \mu(t)\right) = e^{-\int_0^t \alpha(\theta)\, d\theta} \times \left\{ \int_0^t \alpha(\theta)\, \mu(\theta)\, e^{+\int_0^\theta \alpha(\mu)\, d\mu}\, d\theta + S_0 \right\} \tag{18}$$

L'évolution moyenne de la polarisation de spin est donnée par la moyenne sur toutes les histoires de champ d'échange de la polarisation instantanée associée à chacune de ces histoires, c'est-à-dire par l'intégrale fonctionnelle :

$$\left\langle S\left(t, \mu(t)\right) \right\rangle = \int \mathcal{P}\left[\mu(\theta)\right] \mathcal{D}\mu(\theta)\; S\left(t, \mu(\theta)\right) \tag{19}$$

qu'il s'agit d'évaluer.

A cet effet, nous définissons, en utilisant la même méthode que celle employée au chapitre V, la moyenne conditionnelle $S_{ij}(t)$ comme étant la polarisation de spin à l'instant t, moyennée sur toutes les histoires débutant à l'instant 0 dans l'état μ_j et finissant à l'instant t dans l'état μ_i, que nous notons symboliquement :

$$S_{ij}(t) = \int_{i(t),\,j(0)} \mathcal{P}[\mu(\theta)]\, \mathcal{D}\mu(\theta)\; S[t, \mu(\theta)]$$

Si on évalue cette même quantité à l'instant t + dt , on obtient, en utilisant la relation de Chapman-Kolmogorov :

$$S_{ij}(t+dt) = \int \sum_k \mathcal{P}_{[\mu(\theta)]}{}_{i(t+dt),\,k(t)}\; \mathcal{P}_{[\mu(\theta)]}{}_{k(t),\,j(0)}\; \mathcal{D}\mu(\theta) \left\{ S[t, \mu(\theta)] + dt\, \frac{\partial S}{\partial t} \right\}$$

qui, compte tenu de l'équation (17), se réduit à l'équation différentielle :

$$\frac{dS_{ij}}{dt} = -\alpha_i \left[S_{ij}(t) - \mu_i \right] + \sum_k \dot{P}_{ik}\, S_{kj}(t)$$

que l'on peut écrire sous forme matricielle :

$$\frac{d}{dt}\,\tilde{S} = -\tilde{\alpha}\left[\tilde{S} - \tilde{\mu}\right] + \dot{P}\,\tilde{S} \qquad (20)$$

avec $\tilde{S}$ la matrice des S_{ij},

$$\tilde{\alpha} = \begin{vmatrix} \alpha_+ & 0 \\ 0 & \alpha_- \end{vmatrix} \quad ; \quad \tilde{\mu} = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -1 & -1 \end{vmatrix}$$

$$\dot{P} = \begin{vmatrix} -\lambda_+ & \lambda_- \\ \lambda_+ & -\lambda_- \end{vmatrix} \quad ,$$

dans le cas général où le processus de Markov est supposé dissymétrique.

La solution de (20), compte tenu de la condition initiale, est

$$\tilde{S}(t) = \frac{1}{\tilde{\alpha} - \dot{P}}\,\tilde{\alpha}\tilde{\mu} + \left(S_0 \mathbb{1} - \frac{1}{\tilde{\alpha} - \dot{P}}\,\tilde{\alpha}\tilde{\mu} \right) e^{(\dot{P} - \tilde{\alpha})t} \qquad (21)$$

somme d'un terme constant et d'un terme transitoire.

On constate donc qu'au bout d'un temps nettement supérieur à $\alpha_+^{-1} + \alpha_-^{-1}$ $\lambda_+^{-1} + \lambda_-^{-1}$, la polarisation de spin a perdu toute mémoire de l'état initial, et est donnée par la matrice :

$$\tilde{S}_\infty = \frac{1}{\tilde{\alpha} - \dot{P}} \tilde{\alpha} \tilde{\mu} = \begin{vmatrix} S_+ & S_+ \\ S_- & S_- \end{vmatrix} \qquad (22)$$

avec $S_+ = \dfrac{\alpha_-\alpha_+ + (\alpha_+ - \alpha_-)\lambda_-}{\alpha_+\alpha_- + \alpha_+\lambda_- + \alpha_-\lambda_+}$

et $S_- = -\dfrac{\alpha_+\alpha_- + (\alpha_+ - \alpha_-)\lambda_+}{\alpha_+\alpha_- + \alpha_+\lambda_- + \alpha_-\lambda_+}$

Autrement dit, en régime permanent, la polarisation de spin ne dépend évidemment plus de l'état initial du champ d'échange, et vaut en moyenne S_+ si le champ d'échange instantané vaut + 1, et S_- dans le cas contraire. Dans le cas symétrique (qui correspond à l'absence de champ magnétique appliqué), $\alpha_+ = \alpha_- = \alpha$, $\lambda_+ = \lambda_- = \lambda$, et

$$S_+ = -S_- = \frac{\alpha}{\alpha + 2\lambda} = S \qquad (23)$$

est la valeur moyenne de l'amplitude du "moment magnétique localisé". Cette quantité dépend donc du paramètre variationnel λ, et de l'inverse de temps α, qui est une quantité purement électronique.

Nous allons montrer maintenant que la CPA nous permet d'évaluer directement l'amplitude S du moment localisé, ainsi que le temps de relaxation α^{-1}.

b) Evaluation du moment localisé par la méthode du potentiel autocohérent

L'approximation CPA dynamique nous a permis de calculer l'opérateur d'évolution moyen, ou plutôt la fonction de Green électronique moyenne. Comme en CPA traditionnelle, on peut aussi définir des fonctions de Green partielles qui vont nous permettre d'obtenir une évaluation directe de l'amplitude des moments localisés.

Nous rappelons tout d'abord quelques définitions, développées plus précisément au chapitre V. L'hamiltonien du système électronique, exprimé dans l'espace augmenté a déjà été écrit (15), l'hamiltonien CPA vaut :

$$\tilde{\mathcal{H}}_{CPA}(z) = \left(\sum_{ij,\sigma}' t_{ij} c^{+}_{i\sigma} c_{j\sigma} + \sum_{i,\sigma}' \tilde{\Sigma}(z) c^{+}_{i\sigma} c_{i\sigma} \right) \otimes \prod_{k} \tilde{1}_{k} + 1_{electron} \otimes \sum_{i} i\hbar \dot{P}_{i} \qquad (24)$$

Les électrons des deux spins ont, en absence de champ magnétique appliqué, la même self-énergie , qui est solution de l'équation de Soven :

$$\langle \tilde{0} | Q T_{\sigma} | \tilde{0} \rangle = 0 \qquad (25)$$

où

i) T_σ est la matrice de diffusion locale des électrons de spin σ exprimée dans l'espace des états de désordre relatifs à un site :

$$T_{\sigma} = \frac{1}{1 - (\tilde{V}_{\sigma} - \tilde{\Sigma}) \tilde{F}} \left(\tilde{V}_{\sigma} - \tilde{\Sigma} \right) \qquad (26)$$

ii) $|\tilde{0}\rangle$ est le vecteur propre de $\dot{P}$ associé à la valeur propre 0, ses composantes dans la base $\{| + \rangle, | - \rangle\}$ valent $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et définissent la distribution de probabilité stationnaire. L'autre vecteur propre $| \tilde{1} \rangle$, de composantes $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$, est associé à la valeur propre -2λ. Les états $|\tilde{0}\rangle$ et $|\tilde{1}\rangle$ forment une base orthonormée vis à vis du produit scolaire défini par Q.

iii) $\tilde{F}$ est une matrice 2 x 2, diagonale dans la base $\{|\tilde{0}\rangle , |\tilde{1}\rangle\}$:

$$\tilde{F} |\tilde{0}\rangle = F_0 |\tilde{0}\rangle$$

$$\tilde{F} |\tilde{1}\rangle = F_1 |\tilde{1}\rangle$$

iiii) Si $G_0(z)$ est la fonction de Green du système non perturbé, on a alors les relations :

$$F_0(z) = \frac{1}{N} \operatorname{tr} G_0 \left(z - \tilde{\Sigma}(z) \right)$$

$$F_1(z) = \frac{1}{N} \operatorname{tr} G_0 \left(z + 2i\hbar\lambda - \tilde{\Sigma}(z) \right)$$

Ces définitions étant rappelées, nous cherchons à évaluer l'opérateur d'évolution électronique moyen associé à l'ensemble des histoires qui finissent à l'instant t par un champ d'échange spécifié à + 1 sur l'unique site i. La transformée de Laplace de cet opérateur est la fonction de Green conditionnelle $\tilde{G}_+$:

$$\tilde{G}^{+} = \langle \prod_{j \neq i} \tilde{O}_j, +_i | \prod_j Q_j \tilde{G} | \prod_j \tilde{O}_j \rangle$$

où $\tilde{G} = \frac{1}{z - \tilde{\mathcal{H}}}$. $\tilde{\mathcal{H}}$ est défini par l'équation (15). L'approximation CPA de ce propagateur est $\tilde{G}^{+}_{CPA} = \sum_{\sigma} \tilde{G}^{+}_{CPA,\sigma}$

avec $\tilde{G}^{+}_{CPA,\sigma} = \langle + | Q \{ \tilde{g}_{\sigma} + \sum_{\zeta_1,\zeta_2} \tilde{g}_{\sigma} | i\sigma / \zeta_2 \rangle \times \zeta_1 | Q T_{\sigma} | \zeta_2 \rangle \langle i,\sigma / \zeta_2 | \tilde{g}_{\sigma} | \tilde{o} \rangle$

$\tilde{g}_{\sigma}(z) = [z - \tilde{\mathcal{H}}^{i}_{CPA}(z)]^{-1}$

et $\tilde{\mathcal{H}}^{i}_{CPA} = \left\{ \sum_{jk} t_{jk} c^{+}_{j\sigma} c_{k,\sigma} + \sum'_{j} c^{+}_{j\sigma} c_{j\sigma} \Sigma(z) \right\} \otimes \tilde{1}_{i} + 1_{electron} \otimes i\hbar \dot{P}_{i}$

hamiltonien qui n'agit que sur le produit de l'espace électronique par l'espace des états de désordre situé sur le site i, d'élément générique $|j\sigma/\zeta\rangle$. La fonction de Green $G^{+}_{CPA,\sigma}$ ne correspond qu'aux diffusions multiples sur le seul site i. La densité d'états partielle sur ce site, pour les électrons de spin σ, vaut alors :

$$\rho^{+}_{\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{Im} \langle i | \tilde{G}^{+}_{CPA,\sigma} | i \rangle_{E+i0} \qquad \text{soit}$$

$$\rho^{+}_{\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{Im} \left\{ \langle + | Q \{ \tilde{F} + \tilde{F} T_{\sigma} \tilde{F} \} | \tilde{o} \rangle_{z = E+i0} \right. \tag{27}$$

En utilisant la relation de Soven (25), et en notant que

$$|+\rangle = |\tilde{o}\rangle + |\tilde{1}\rangle$$

on obtient

$$\rho^{+}_{\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{Im} \left\{ F_0 + F_1 \langle \tilde{1} | Q T_{\sigma} | \tilde{o} \rangle F_0 \right\} \tag{28}$$

qui représente donc la densité d'états électroniques de spin σ, sur le site i, conditionnelles aux histoires de champ d'échange qui finissent, sur le site i, dans l'état | + >.

La matrice de diffusion T_{σ} (équation 26), exprimée dans la base $\{|\tilde{0}\rangle, |\tilde{1}\rangle\}$, vaut, compte tenu de la relation de Soven (25)

$$T_{\sigma} = \frac{1}{1 + \Sigma F_1} \begin{vmatrix} 0 & ; & -\sigma \frac{U}{2} \\ -\sigma \frac{U}{2} & ; & \left(\frac{U^2}{4} - \Sigma^2\right) F_0 - \Sigma \end{vmatrix}$$

et la polarisation de spin locale conditionnelle au champ d'échange + 1 s'écrit donc

$$S_+ = \frac{U}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E,T) \frac{F_0(E+i0) F_1(E+i0)}{1+\Sigma(E+i0) F_1(E+i0)} dE \qquad (29)$$

où f(E,T) est la fonction de Fermi pour la température T.

Pour évaluer S_-, il suffit d'exprimer la densité d'états partielle conditionnelle à l'état final $|- >$, en suivant le même canevas, et en utilisant la relation $|- > = |\tilde{0}> - |\tilde{1}>$. On trouve évidemment $S_- = - S_+$.

c) Calcul du temps de relaxation des fluctuations d'aimantation

Revenons à l'étude de la régression des fluctuations d'aimantation locale. L'évolution de l'aimantation locale pour une aimantation initiale S_0 est régie par la loi :

$S(t) = < \tilde{0} \mid Q \tilde{S}(t) \mid \tilde{0} >$ où $\tilde{S}(t)$ est définie au paragraphe IIIa par la relation 21. Nous trouvons, en absence de champ magnétique, $S(t) = e^{-\alpha t} S_0$, ce qui signifie que $\frac{1}{\alpha}$ est le temps de relaxation des fluctuations magnétiques du système. Nous l'identifions, comme l'a fait Onsager [20], au temps caractéristique de la fonction de corrélation d'aimantation locale, quantité que nous devons donc évaluer.

La fonction de corrélation de l'aimantation locale $C_M(t)$ s'écrit, en toute généralité, sous la forme

$$C_M(t) = \operatorname{tr}\left\{ \rho(T) \cdot \frac{1}{2} \left[m(t) m(0) + m(0) m(t) \right] \right\}$$

où $\rho(T)$ est la matrice densité du système électronique à la température T, m(0) est l'opérateur aimantation locale à l'instant 0, et m(t) est le même opérateur évalué, en représentation d'Heisenberg, à l'instant t :

$$m(t) = e^{-\frac{i t H}{\hbar}} m(0) e^{\frac{i t H}{\hbar}}$$

Nous avons utilisé la fonction de corrélation symétrisée, pour tenir compte de la non commutation de l'opérateur m avec le hamiltonien H.

Si le hamiltonien H décrit un système d'électrons sans interaction, la matrice densité vérifie

$$\rho(T) = \frac{1}{e^{\beta[H-E_F]}+1} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,\delta(x-H)\,dx$$

où f(x) est la valeur de la fonction de Fermi à l'énergie x et à la température T, et $\delta(x - H) = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,\frac{1}{x + i0 - H}$ est à la mesure spectrale associée à l'hamiltonien électronique.

Dans ces conditions, en profitant de l'invariance par permutation de la trace d'un produit d'opérateurs, la fonction de corrélation peut s'écrire sous la forme suivante (21) :

$$C_H(t) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dx\,dy\,f(x)\left[e^{-i(x-y)t/\hbar} + e^{i(x-y)t/\hbar}\right] \mathrm{tr}\left[\delta(x-H)\,m\,\delta(y-H)\,m\right]$$

et sa transformée de Laplace $C_H(z) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^{\infty} e^{-izt/\hbar}\,C_H(t)\,dt$ devient

$$C_H(z) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dx\,dy\,f(x)\left[\frac{1}{z-(x-y)} + \frac{1}{z+(x-y)}\right] \mathrm{tr}\left[\delta(x-H)\,m\,\delta(y-H)\,m\right] \qquad (30)$$

En utilisant la définition de la fonction de Green

$$G(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{z-u}\,\delta(u-H)\,du$$

cette dernière expression est transformée en

$$C_H(z) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} dy\,f(y)\,\mathrm{tr}\left[\left(G(y+z) - G(y-z)\right)m\,\delta(y-H)\,m\right] \qquad (31)$$

qui relie donc la fonction de corrélation à la fonction de Green.

Il est important de noter que l'équation (31) n'est strictement valable que pour un système électronique sans interaction. Dans le cas général l'équivalent de l'opérateur $\delta(x - H) \otimes \delta(y - H)$ est obtenu à partir de la fonction de Green à deux particules $K(z_1, z_2)$ qui diffère du produit $G(z_1) \times G(z_2)$. En effet il s'introduit une interaction effective entre les deux particules, décrite par le "terme de vertex" $\Lambda(z_1, z_2)$, qui joue le rôle d'une "self énergie à 2 particules".

Il existe une méthode canonique pour obtenir ce terme de vertex à partir de la self énergie $\Sigma(z)$, qui consiste à appliquer l'identité de Ward [22] :

$$\Lambda(z_1, z_2) = \frac{\delta \Sigma(z_1)}{\delta G(z_2)}$$ (dérivée fonctionnelle)

Elle permet d'écrire facilement, pour l'approximation du potentiel autocohérent statique [20], la fonction de Green à deux particules d'un système désordonné. L'application aveugle de cette méthode dans notre cas est loin d'être triviale : en absence de champ magnétique, l'équation de Soven (25)

$$\Sigma_{ii}(z) = \left[\frac{U^2}{4} - \Sigma_{ii}(z)^2\right] G_{ii}(z + 2i\hbar\lambda)$$

$$= \left[\frac{U^2}{4} - \Sigma_{ii}^2(z)\right] e^{2i\hbar\lambda \frac{\partial}{\partial z}} \left[G_{ii}(z)\right]$$

fournit une relation entre self énergie et fonction de Green dont la dérivée fonctionnelle est singulière ; alors que pour le cas statique [21] ($\lambda = 0$), l'identité de Ward fournit le terme de vertex purement local

$$\Lambda = \frac{\frac{U^2}{4} - \Sigma^2}{1 + 2\Sigma F_0}$$

que nous avons souvent rencontrés dans les chapitres III et IV.

Etant donc actuellement dans l'incapacité d'écrire une fonction de Green à deux particules contenant explicitement un terme de vertex, nous faisons l'approximation naturelle

$$K(z_1, z_2) = G(z_1) \otimes G(z_2)$$

qui consiste donc à considérer l'équation (31) comme valide en CPA dynamique : (Notons qu'en CPA statique, la correction de vertex ne contribue en général pas aux fonctions de réponses [21], ni donc aux fonctions de corrélation qui y sont liées par le théorème fluctuation-dissipation [23] ; on peut donc s'attendre à ce qu'il en soit de même en CPA dynamique).

Muni de l'équation (31), il s'agit maintenant d'obtenir le temps de relaxation des fluctuations d'aimantation α^{-1}. La fonction de corrélation $C_M(t)$ n'a a priori aucune raison d'être une exponentielle décroissante. Dans le cas d'une bande semielliptique de demi largeur W, le calcul donne

$$C_M(t) = 4\left(\frac{J_0\left[\frac{tW}{\hbar}\right]}{\frac{tW}{\hbar}}\right)^2$$ (voir figure 1)

(J_0 étant la fonction de Bessel d'indice 0)

qui correspond, à temps court, à une décroissante plus lente qu'exponentielle. Il existe évidemment de multiples manières d'"ajuster" une exponentielle à une telle fonction. La méthode que nous allons développer est, pensons nous, la plus physique.

Si la fonction de corrélation de l'aimantation était vraiment une exponentielle $C_M(t) = e^{-\alpha t}$, sa transformée de Laplace s'écrirait :

$$C_M(z) = \frac{1}{z + i\hbar\alpha} \qquad (32)$$

Ceci suggère d'approximer la fonction de corrélation (31) par une expression de type (32), c'est-à-dire par l'approximant de Padé [24] le plus simple. On définit donc, par identification de (31) et (32), l'inverse du temps de relaxation α par

$$\alpha^{-1} = i\hbar\, C_M(z = 0 + i0) \qquad (33)$$

Soit

$$\alpha^{-1} = \int_0^\infty C_M(t)\, dt$$

expression qui pondère donc la vraie fonction de corrélation sur tout l'intervalle des temps. Nous allons maintenant justifier la formule (33) de façon physique. Dans la mesure où nous avons négligé les fluctuations de charge, chaque site est à tout moment occupé par un unique électron, et est donc porteur d'une polarisation de spin instantanée S(t) qui vaut $\mp$ 1. La fonction de corrélation $C_M(t)$ est alors la valeur moyenne, sur toutes les histoires locales possibles, du produit S(t) S(0). Le processus stochastique pilotant la polarisation locale n'est a priori pas markovien (puisque la fonction de corrélation $C_M(t)$ n'est pas exponentielle), et est donc muni d'une certaine mémoire. Nous allons supposer qu'il peut être simulé par un processus semi-Markov (voir chapitre V, paragraphe 7), ce qui est raisonna-

ble, vue la très grande généralité d'un tel processus. Le nombre α^{-1} s'identifie alors à la demi valeur moyenne du temps de séjour de la polarisation locale dans l'un quelconque des états ($\uparrow$ ou $\downarrow$)(comparer, pour un processus de Markov, le temps de vie $1/\lambda$ à la fonction de corrélation $e^{-2\lambda t}$). Appelons $p(\tau)$ la densité de probabilité du temps de séjours τ, et $P_{\alpha\beta}(t)$ la probabilité de trouver, à l'instant t, la polarisation instantanée c dans l'état α, sachant qu'elle a <u>transité</u> vers l'état β juste à l'instant 0.

Comme nous l'avons déjà montré la matrice $P_{\alpha\beta}(t)$ vérifie l'ensemble des équations "backward" :

$$P_{\alpha\beta}(t) = \delta_{\alpha\beta} \int_t^\infty p(\tau)\,d\tau + \sum_{\gamma\neq\alpha} P_{\alpha\gamma}(t-\tau)\,p(\tau)\,d\tau \qquad (34)$$

et la fonction de corrélation de l'aimantation

$$C_H(t) = \left[P_{\uparrow\uparrow}(t) + P_{\downarrow\downarrow}(t) - P_{\uparrow\downarrow}(t) - P_{\downarrow\uparrow}(t) \right] / 2$$

est, au vu de la relation (34), solution de

$$C_H(t) = \int_t^\infty p(\tau)\,d\tau - \int_0^t C_H(t-\tau)\,p(\tau)\,d\tau$$

c'est-à-dire, après transformation de Laplace :

$$C_H(z) = \frac{1}{z}\left[1 + \frac{\hbar}{i}\,p(z) \right] - i\hbar\, C_H(z)\,p(z)$$

Ceci permet d'exprimer p(z) si l'on connaît la fonction de correlation :

$$p(z) = \frac{i}{\hbar}\,\frac{z\,C_H(z) - 1}{z\,C_H(z) + 1} \qquad (35)$$

D'autre part le temps de séjours moyen

$$\langle \tau \rangle = \int_0^\infty \tau\, p(\tau)\,d\tau$$

peut s'écrire $\langle \tau \rangle = \hbar^2 \frac{d}{dz} p(z)\big|_{z=0}$ ce qui, au vu de (35) donne la relation finale $\langle \tau \rangle = 2i\hbar\, C_H(0)$ identique à la relation (33), sachant que $\alpha^{-1} = \langle \tau \rangle / 2$.

Combinant maintenant les équations (33) et (31), et utilisant la définition de la mesure spectrale

$$\delta(y-H) = -\frac{1}{2i\pi}\left[G(y+i0) - G(y-i0) \right]$$

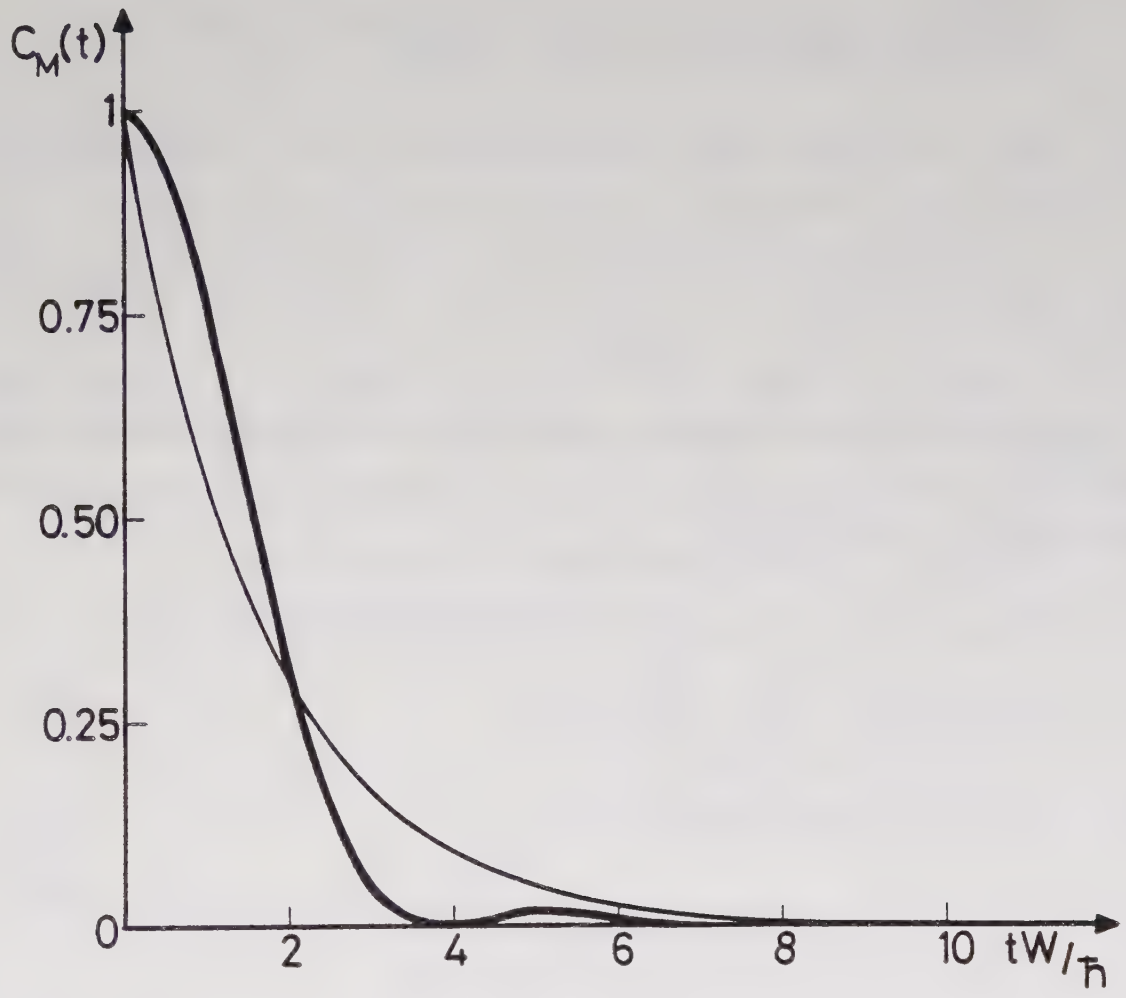


Fig. 1 : Dépendance temporelle de la fonction de corrélation de l'aimantation locale $C_M(t)$ (trait épais), dans le cas où U = 0, comparée à l'approximation exponentielle (trait fin) déduite de l'équation 36.

on obtient

$$\alpha^{-1} = \pi \int dy\, \rho(y)\, \mathrm{Tr}\left[\delta(y-H)\, m\, \delta(y-H)\, m\right]$$

L'opérateur d'aimantation local s'écrivant $n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}$, et la fonction de Green ne couplant pas les électrons de spin opposés, il vient :

$$\mathrm{Tr}\left[\delta(y-H)\, m\, \delta(y-H)\, m\right] = \rho_{\uparrow}(y)^2 + \rho_{\downarrow}(y)^2$$

où $\rho_{\uparrow,\downarrow}$ est la densité d'états monoélectronique. Le coefficient α décrivant la relaxation de l'aimantation en présence d'un champ d'échange dans l'état $|+>$, la densité d'état à considérer est la densité d'état partielle obtenue à partir des fonctions de Green partielles discutées dans le paragraphe précédent. Il est facile de constater que, dans la mesure où les électrons de spin opposés sont indépendants, l'inverse du temps de vie α est le même que celui que l'on aurait obtenu à partir de la fonction de corrélation de charge. Ceci prouve que la relaxation de l'aimantation locale est bien d'origine purement hydrodynamique.

Toutes choses bien comptées, on obtient les formules finales :

$$\alpha^{-1} = 2\pi \int \rho(y) \left[\rho_0^2(y) + \Delta^2\rho(y)\right] dy$$

$$\rho_0(y) = \frac{-1}{\pi}\, \mathrm{Im}\, F_0(y+i0) \qquad (36)$$

$$\Delta\rho(y) = \frac{-U}{2\pi}\, \mathrm{Im}\left[\frac{F_0(y+i0)\, F_1(y+i0)}{1+\Sigma'(y+i0)\, F_1(y+i0)}\right]$$

A titre de comparaison, nous avons porté sur la figure 1, pour U = 0, la fonction de corrélation $C_M(t)$ et son approximation exponentielle obtenue à partir de (36).

d) Résultats du modèle

Avant de décrire les résultats numériques obtenus, il est important de résumer la règle d'autocohérence que nous avons obtenue ; l'algorithme est le suivant :

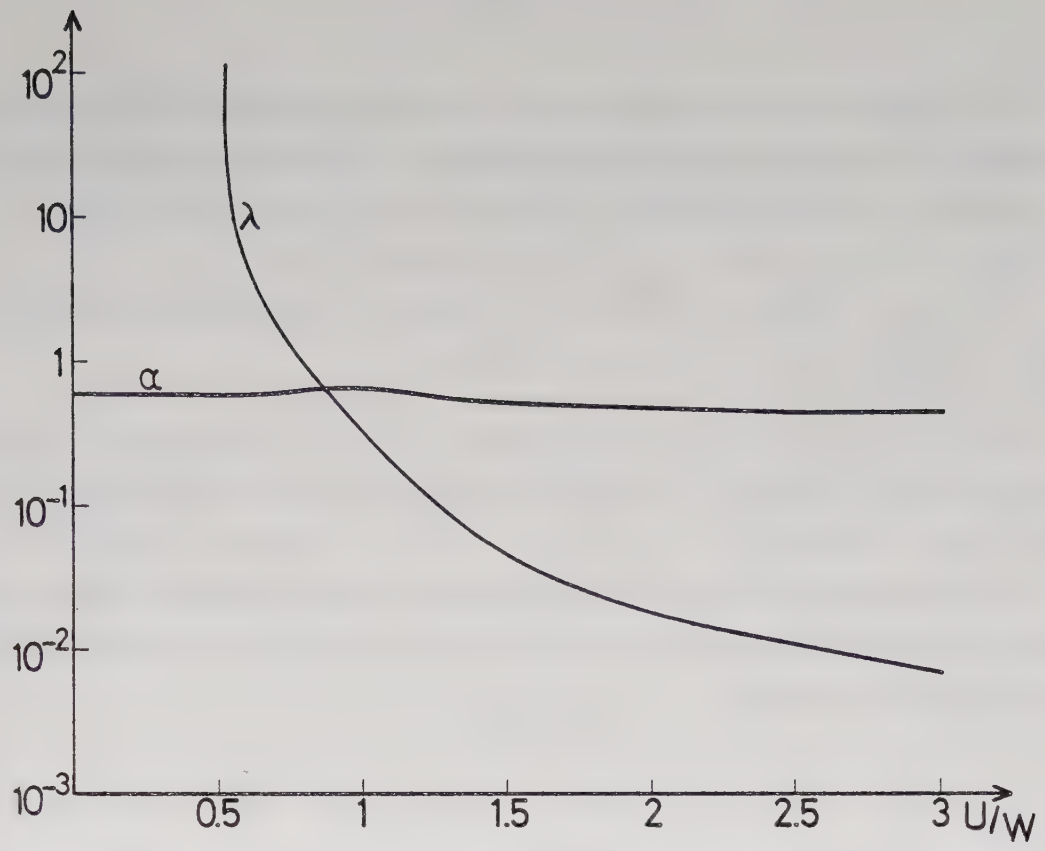


Fig. 2 : Inverses du temps de vie du champ d'échange λ, et du temps de relaxation des fluctuations de l'aimantation locale α, en fonction de U/W.

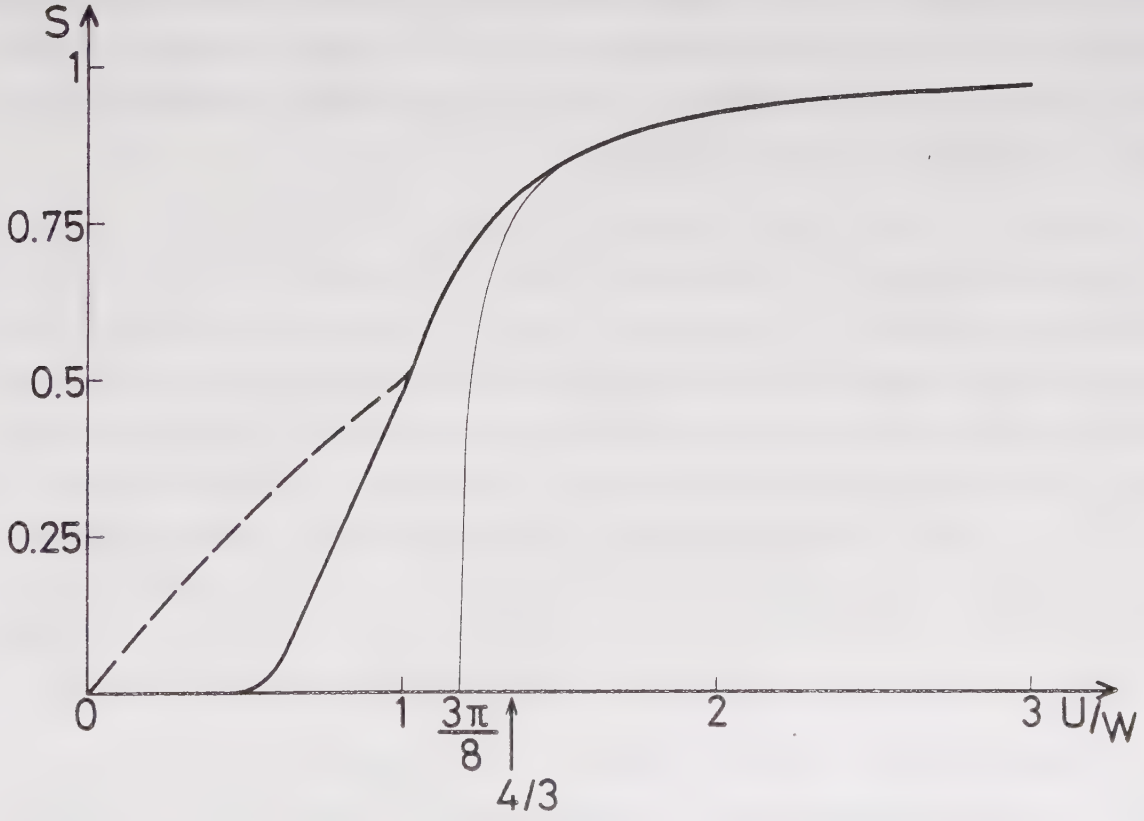


Fig. 3 : Amplitude S du moment magnétique localisé (courbe épaisse) en fonction de $\frac{U}{W}$, comparée aux résultats de la théorie du champ moyen (trait fin). Les pointillés décrivent la variation de S obtenue en posant $\alpha = 2\lambda$

i) s'étant donné une dynamique du champ d'échange fixée par l'inverse de temps λ, on résout, pour toute énergie, l'équation de Soven (25), ce qui nous donne la self énergie $\Sigma(z)$, et les fonctions $F_0(z_1)$ et $F_1(z)$.

ii) de ces données on déduit la valeur du "moment localisé" S, en utilisant la formule (29), d'origine purement CPA.

iii) on calcule de même le temps de relaxation α^{-1} en utilisant les formules (36), elles aussi obtenues uniquement à partir des résultats CPA

iiii) a partir de l'amplitude du moment localisé S, et du temps de relaxation α^{-1}, on obtient, en utilisant la formule (23) un nouveau temps de vie pour le champ d'échange :

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{2}{\alpha} \frac{S}{1-S}$$

Le temps de vie optimal des fluctuations du champ d'échange doit vérifier

$$\lambda = \lambda_1 \left[\lambda\right]$$

Notons que la liaison entre aimantation et champ d'échange n'apparaît que dans l'étape (iiii) de l'algorithme, et que la seule supposition physique introduite (à l'exception de simplifications techniques des équations) consiste à poser que les fluctuations locales d'aimantation régressent vers la valeur instantanée du champ d'échange.

Nous avons programmé l'algorithme précédent sur ordinateur, en prenant une densité d'états non perturbée de forme semi-elliptique, de demi largeur W. La figure 2 montre que, à température nulle, les fluctuations du champ d'échange sont extrêmement rapides pour U petit, et tendent vers une distribution statique pour U infini. Le temps de relaxation de l'aimantation α^{-1} reste pratiquement constant dans toute la gamme des U/W, et vaut, pour U = 0, $\alpha^{-1} = \frac{1}{W} \times \frac{16}{3\pi}$. Ces deux quantités ne présentent, dans leur dépendance par rapport à U/W, aucune singularité. Pour $\frac{U}{W} < x_c = 1{,}02$ nous trouvons $2\lambda<\alpha$, autrement dit, dans cette région du diagramme de phase, le champ d'échange est plus rapide que les fluctuations d'aimantation.

Sur la figure 3 nous avons porté, pour la température nulle, d'une part la valeur de l'amplitude du moment localisé S obtenue pour le présent modèle, et d'autre part celle dérivée du modèle binaire statique développé au chapitre III. Trois remarques s'imposent :

α) Le moment magnétique local S est une fonction continue du paramètre U/W : la transition d'apparition du moment localisé a disparu, cependant S passe d'une valeur très petite à une valeur proche de 1 sur une petite gamme de valeurs de U/W centrée autour de $\frac{U}{W} = \frac{3\pi}{8}$, valeur critique obtenu dans le modèle statique.

β) Pour U/W > 1,5, les valeurs du moment magnétique local déduites des deux modèles coïncident avec une erreur inférieure à 1 %, qui est l'ordre de grandeur de la précision du calcul numérique. Le temps de vie des fluctuations de champ d'échange est alors très long, et les moments localisés sont alors quasistatiques. Notons que l'accord entre les prédictions des deux modèles est d'autant plus étonnant que les règles d'autocohérence qui les caractérisent n'ont qu'un rapport très lointain. Ceci est la preuve que l'hypothèse des fluctuations markoviennes est tout à fait justifiée pour U/W > 1,5.

γ) Pour U/W petit, le modèle dynamique prédit des fluctuations du champ d'échange plus rapides que celles de l'aimantation locale. Ceci peut cependant s'expliquer si l'on admet que le champ d'échange régnant sur un site donné est créé par les aimantations instantanées locales situés sur l'ensemble des atomes voisins [25]. Ces aimantations locales fluctuant rapidement et étant pratiquement décorrelées produisent alors un champ d'échange variant plus rapidement que chacune d'entre elles. Nous trouvons que $2\lambda=\alpha$ pour $x_c = (\frac{U}{W}) = 1{,}02$. Cette valeur sépare la région des $\frac{U}{W}$ petits, où l'amplitude calculée du moment localisé est inférieure à 0,5, et inobservable car très dynamique, de la région des $\frac{U}{W}$ grands où l'on peut effectivement parler de moments localisés (S > 0,5) car leur temps de vie, de l'ordre de λ^{-1}, est plus grand que celui des électrons qui lesforment. Pour $U/W < x_c$, nous avons aussi porté sur la figure 3 la valeur de S calculée en supposant $\alpha = 2\lambda$ (en ne gardant alors que les trois premières étapes de l'algorithme décrit plus haut). L'aimantation locale obtenue, tout en étant supérieure à celle déduite de la règle d'autocohérence précédente, tend aussi continuement vers 0 quand U/W tend vers 0. On trouve donc que, quelle que soit la règle de fermeture choisie, le métal n'est pas normal dès que U est fini.

La figure 4adécrit, toujours à température nulle, la variation de la densité d'états au niveau de Fermi déduite des deux modèles binaires (dynamique et statique). Pour le modèle dynamique, cette quantité décroit conti-

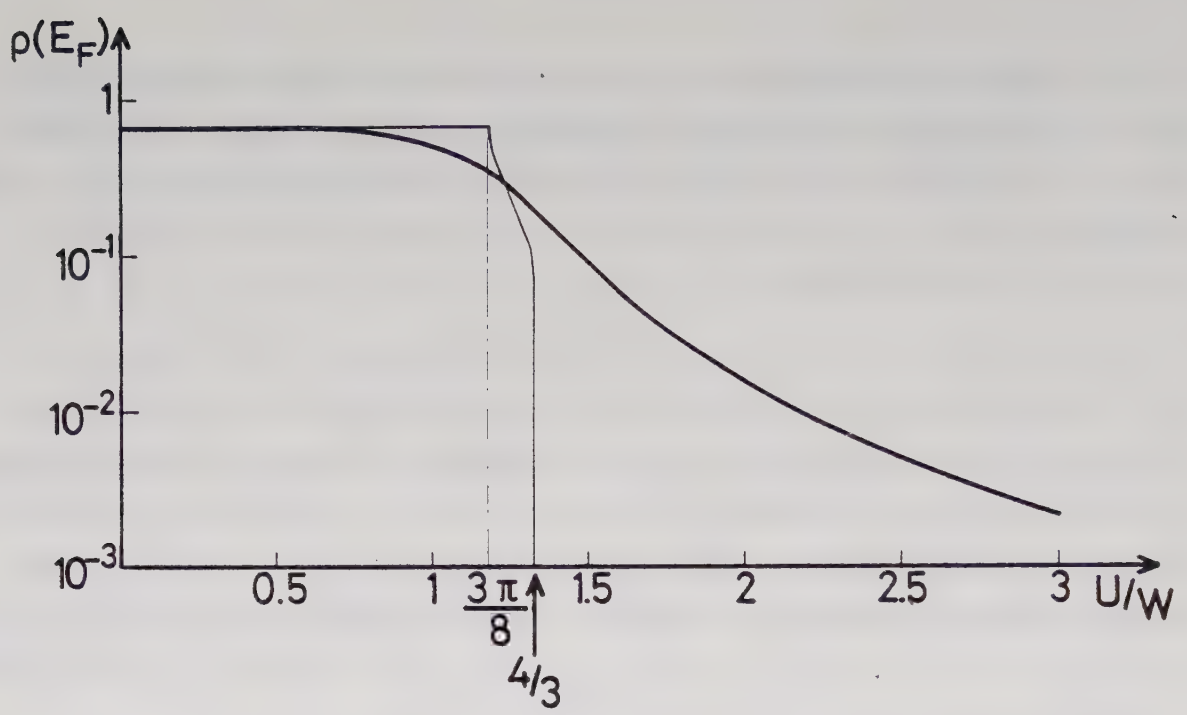


Fig. 4a ; Densité d'états au niveau de Fermi $\rho(E_F)$ en fonction de $\frac{U}{W}$ (trait épais), comparée au résultat de la théorie du champ moyen (trait fin). Noter l'échelle logarithmique des densités d'états.

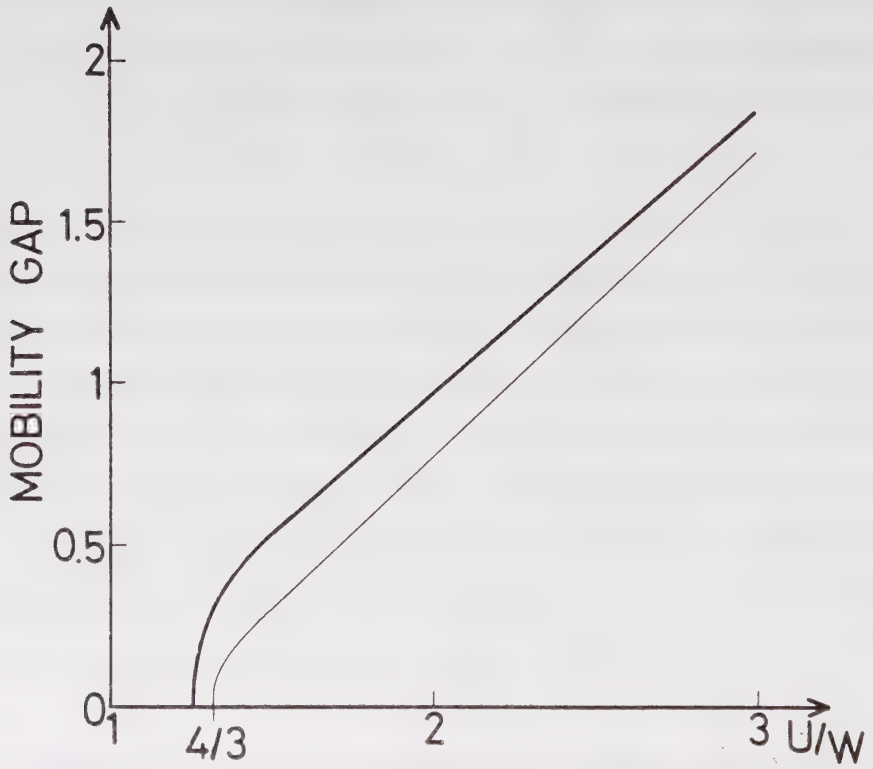


Fig 4b : "Gap" de mobilité en fonction de $\frac{U}{W}$ (trait épais), comparé au résultat de la théorie de champ moyen (trait fin).

nuement lorsque U/W croit, et ne s'annule vraiment qu'à la limite $\frac{U}{W} = \infty$: la transition d'ouverture d'une bande interdite a elle aussi disparu, bien que, pour $\frac{U}{W}$ grand, la densité d'états au niveau de Fermi soit minuscule. Pour mieux décrire ce changement de régime, nous avons porté sur la figure 4b le "gap de mobilité", obtenu en utilisant le critère d'Economou-Cohen [26], en fonction de U/W. Nous constatons que les deux modèles décrivent un comportement similaire, et que la transition de mobilité apparaît, dans le modèle dynamique, pour une valeur de $\frac{U}{W}$ légèrement inférieure à 4/3, valeur critique déterminant la transition métal isolant dans le modèle statique. Le modèle binaire dynamique prédit donc lui aussi une transition de mobilité.

Nous avons résumé le processus physique conduisant à la formation de moments magnétiques localisés sur la figure 5. Pour U/W grand (figure 5a), le temps de relaxation des fluctuations d'aimantation est court devant celui du champ d'échange, et l'aimantation locale subit donc une dynamique lente imposée par celle du champ d'échange. Au contraire, pour $\frac{U}{W}$ petit (figure 5c), les fluctuations du champ d'échange sont trop rapides pour être suivies par l'aimantation locale, qui de ce fait est pratiquement nulle. Le phénomène est donc assez similaire à celui qui apparaît dans l'effet Kondo où, à basse température, l'aimantation électronique est fortement couplée au spin de l'impureté, et suit pratiquement instantanément l'évolution temporelle lente de ce dernier, alors qu'à haute température ces deux quantités subissent des évolutions temporelles rapides pratiquement indépendantes. En poursuivant l'analogie, nous mettons en évidence, pour le modèle de Hubbard, une région de "couplage intermédiaire" qui correspond aux valeurs de U/W proches de 1 (l'analogue de la température de Kondo), pour laquelle les temps caractéristiques du champ d'échange et des fluctuations moyennes de l'aimantation sont comparables (figure 5b).

Nous avons enfin vérifié que notre méthode prédit bien, pour une valeur fixée de U/W, une diminution du temps caractéristique des fluctuations du champ d'échange lorsque la température croit, et donc une disparition continue des moments localisés et des seuils de mobilité autour d'une température caractéristique qui n'est associée à aucune transition de phase au sens strict.

Nous retrouvons donc un comportement analogue à celui prédit, à température finie, par le modèle de fluctuations statiques décrit au chapitre IV.

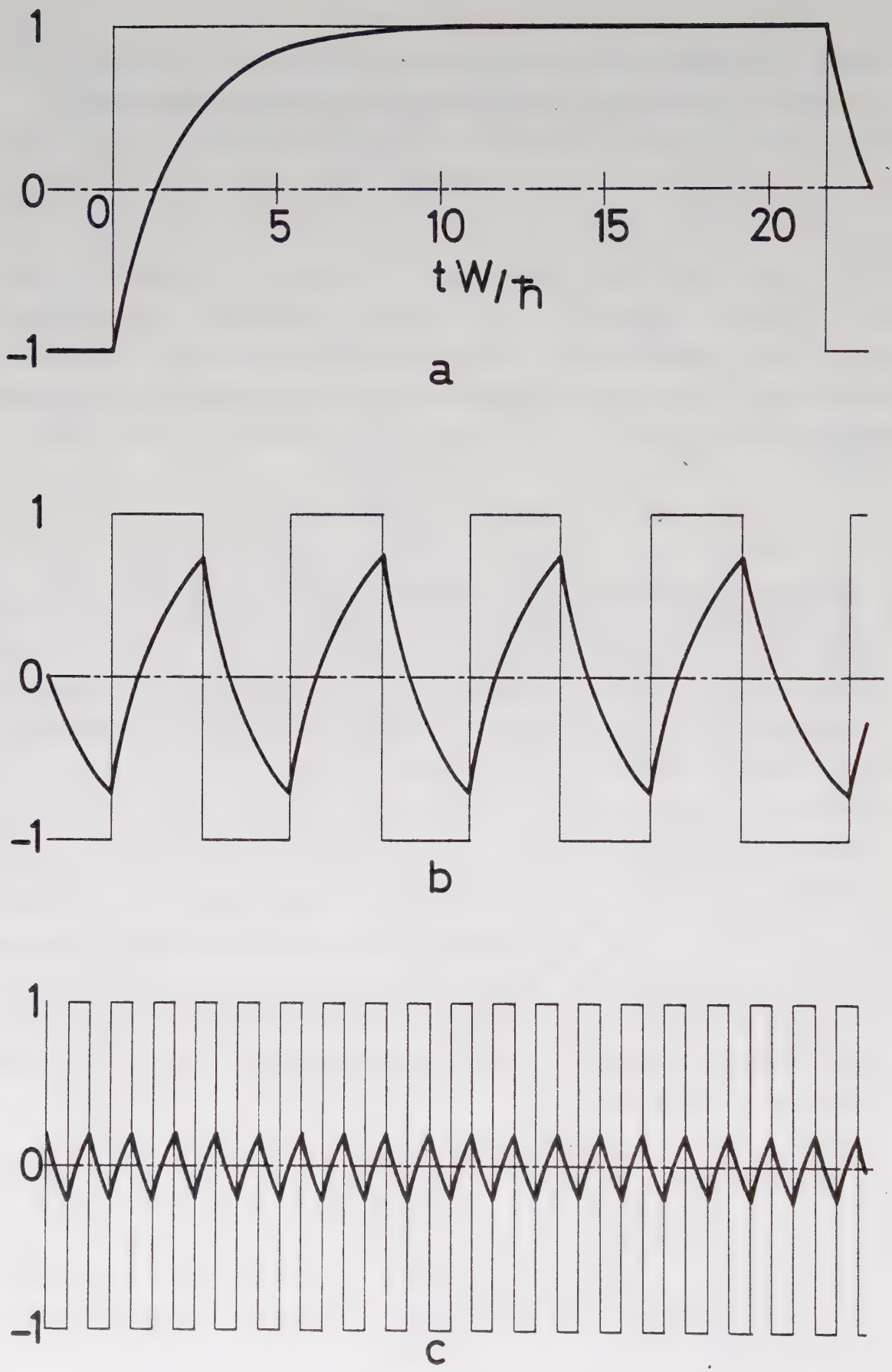


Fig. 5 : Variation temporelle de l'aimantation locale (trait épais) pilotée par un champ d'échange (créneau fin), que nous avons supposé périodique, de demi période λ^{-1}

a) $\frac{U}{W} = 1,5$ b) $\frac{U}{W} = 1.$ c) $\frac{U}{W} = 0,7$

Ce dernier devenait singulier à température nulle, prédisant, pour cette température, une transition d'apparition de moments et une transition d'ouverture d'une bande interdite, uniquement par ce qu'il traitait des fluctuations classiques de champ d'échange qui disparaissaient à température nulle. Le modèle markovien que nous venons de décrire prend en compte l'aspect quantique des fluctuations du champ d'échange dans la mesure où elles sont explicitement dynamiques.

Nous pensons donc que notre traitement est le premier à décrire correctement la dynamique du modèle de Hubbard, en prouvant que l'apparition d'une bande d'énergie à faible mobilité autour du niveau de Fermi ne sont que les conséquences du phénomène de "motionnal marrowing" des niveaux électroniques en présence d'un champ d'échange dont la dynamique est créée par les fluctuations de l'aimantation locale.

e) Ebauche d'un calcul de susceptibilité magnétique

Dans le modèle décrivant les fluctuations thermodynamiques du champ d'échange (chapitre IV), nous avions obtenu la distribution d'équilibre des fluctuations en minimisant le grand potentiel du système. Pour obtenir la susceptibilité magnétique, nous avions écrit la même règle d'autocohérence en présence du champ magnétique. Dans le cas présent, la dynamique d'équilibre du champ d'échange n'a pas été obtenue par des considérations thermodynamiques, mais il s'agit encore pour trouver la susceptibilité, de définir la dynamique d'équilibre en présence d'un champ magnétique en utilisant les mêmes règles d'autocohérence qu'en absence de champ. N'ayant pas mené les calculs jusqu'aux résultats numériques, nous n'allons exposer que les grandes lignes de la méthode.

En présence d'un champ magnétique h, la dynamique du champ d'échange est dissymétrique. La matrice de transition du processus de Markov, écrite dans la base $\{|+>, |->\}$ devient :

$$\dot{P}+\delta\dot{P} = \begin{vmatrix} -\lambda+\delta\lambda & \lambda+\delta\lambda \\ \lambda-\delta\lambda & -\lambda-\delta\lambda \end{vmatrix}$$

La nouvelle probabilité stationnaire ayant comme composantes

$$p_+ = \frac{1}{2} + \frac{\delta\lambda}{2\lambda} \quad ; \quad p_- = \frac{1}{2} - \frac{\delta\lambda}{2\lambda} \tag{37}$$

L'hamiltonien du système, écrit dans l'espace augmenté, prend alors la forme :

$$\tilde{H} = \sum_\sigma \left\{ \left(\sum_{ij} t_{ij} c^+_{i\sigma} c_{j\sigma} \right) \otimes \prod_k \tilde{1}_k + \sum_i c^+_{i\sigma} c_{i\sigma} \left(-\sigma h \tilde{1}_i + \tilde{V}_{i\sigma} \right) \right\}$$
$$+ 1_{electron} \otimes \sum_i ih \left(\dot{P}_i + \delta\dot{P}_i \right)$$

où $\tilde{V}_{i\sigma}$ est défini par la relation 16.

Dans ces conditions, les électrons de spin différents subissant des potentiels locaux différents pilotés par des histoires dissymétriques, les deux alliages dynamiques équivalents décrivant la propagation des électrons de spin opposés ne sont plus identiques, ce qui signifie que les self énergies $\Sigma_\uparrow$ et $\Sigma_\downarrow$ différent d'un terme qui, après développement, est linéaire en h et $\delta\lambda$. On en déduit que les "moments localisés" S_+ (sur un site $|+>$) ou S_- (sur un site $|->$) peuvent s'écrire, en utilisant les fonctions de Green partielles

$$S_+ = S + \delta S \qquad \delta S = ah + b\delta\lambda \tag{38}$$
$$S_- = -S + \delta S$$

où S est la valeur du moment local en absence de champ, et où δS est linéaire en h et $\delta\lambda$. De même il apparaît deux temps de relaxation des fluctuations d'aimantation α_+ et α_- que l'on exprime en fonction de la valeur en absence de champ α et en fonction de h et $\delta\lambda$. En appliquant alors la formule 22 (régression exponentielle des fluctuations d'aimantation vers les valeurs instantanées du champ d'échange), on obtient une autre valeur de la variation de l'amplitude du moment localisé :

$$\delta S = 2S \frac{\lambda\delta\alpha}{\alpha^2} = ch + d\delta\lambda \tag{39}$$

En comparant les formules (38) et (39), on trouve

$$\delta\lambda = \frac{c-a}{b-d} h$$

où a, b, c et d sont des quantités CPA calculées dans l'état d'équilibre, en absence de champ. Cette expression définit, au premier ordre en champ magnétique, la nouvelle dynamique d'équilibre. L'aimantation

électronique m vaut alors $m = p_+ S_+ - p_- S_-$

(c'est une conséquence de la définition des fonctions de Green partielles, et de la relation de Soven). D'où l'expression de la susceptibilité :

$$\chi = \frac{m}{h} = \frac{\delta S}{h} + \frac{\delta \lambda}{h} \frac{S}{\lambda}$$ soit, compte tenu de (38) et (40)

$$\chi = a + \left(b + \frac{S}{\lambda}\right) \frac{c-a}{b-d}$$

Malheureusement les quantités a, b, c et d ont des expressions particulièrement compliquées. Notons un détail troublant : en présence d'un champ magnétique, la valeur moyenne du champ d'échange : $p_+ - p_- = \frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{c-a}{b-d} \frac{h}{\lambda}$ ne coïncide pas avec l'aimantation Xh, contraitement à la règle de somme démontrée pour le modèle de fluctuations statiques. Ceci montre que l'algorithme que nous avons élaboré pour spécifier la dynamique d'équilibre ne définit probablement qu'un état d'équilibre approximatif, et qu'il est donc illusoire de chercher une expression exacte de la susceptibilité magnétique tant que nous ne possèderons pas une description thermodynamique du modèle markovien. C'est pour cette raison que nous n'avons pas mené les calculs jusqu'aux évaluations numériques.

IV - ESQUISSE D'UN MODELE DYNAMIQUE PRENANT EN COMPTE LES FLUCTUATIONS DU CHAMP DE COULOMB

Comme nous l'avons souligné dans la partie II de ce chapitre, l'opérateur d'évalution électronique peut être écrit comme une somme, sur toutes les histoires possibles des champs extérieurs, d'opérateurs d'évolution décrivant un système d'électrons indépendants interagissant avec des champs d'échange et de Coulomb dynamiques. Nous avons jusqu'ici négligé les fluctuations du champ de Coulomb, en justifiant cette approximation par le fait que des fluctuations statiques du champ de Coulomb sont thermodynamiquement peu probables. Cependant le modèle binaire, élaboré en partie III, décrit des retournements de champ d'échange créés par les électrons itinérants. Il va de soi que ces retournements ne sont pas instantanés, et que, pendant le temps où le champ d'échange se retourne, le système se trouve dans un état excité où le champ de Coulomb intervient. Concrètement, dans la limite des grandes valeurs de U/W, nous avons montré que le champ d'échange et l'aimantation locale s'identifiaient. Lorsque cette dernière quantité change de signe en suivant un retournement de champ d'échange, le site considéré, initialement occupé par un seul électron, doit obligatoirement passer par un état intermédiaire où il est soit occupé par deux électrons de spin opposés, soit totalement innoccupé, pour finalement se retrouver occupé par un électron de spin opposé à l'aimantation locale initiale. Nous allons décrire cette étape transitoire en supposant que sur chaque site :

- le champ d'échange μ ne peut prendre que les valeurs +1 ou -1.
- le champ de Coulomb ν ne prendre que les valeurs 0, 1 ou 2.

Par analogie avec le modèle de Pratt et Caron[3], nous posons que les états intérieurs d'un site quelconque sont au nombre de quatre, notés $|\,\emptyset\,>$, $|\,+\,>$, $|\,-\,>$ et $|\,2\,>$, et que les valeurs associées des champs μ et ν sont donnés par le tableau suivant :

état	μ	ν
$\|\,\emptyset\,>$	0	0
$\|\,+\,>$	1	1
$\|\,-\,>$	-1	1
$\|\,2\,>$	0	2

L'espace engendré par les quatres vecteurs $|\,\emptyset\,>$, $|\,+\,>$, $|\,-\,>$, et $|\,2\,>$ forme alors l'espace de désordre au-dessus du site considéré. Nous généralisons alors le modèle binaire, en supposant que l'évolution temporelle des deux champs est encore markovienne, et décrite par la matrice de transition :

$$\dot{P} = \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} |\,\emptyset\,> & |\,+\,> & |\,-\,> & |\,2\,> \end{array} \\ \left| \begin{array}{cccc} -2\gamma & \lambda & \lambda & 0 \\ \gamma & -2\lambda & 0 & \gamma \\ \gamma & 0 & -2\lambda & \gamma \\ 0 & \lambda & \lambda & -2\gamma \end{array} \right| \end{array} \qquad (41)$$

Cette forme de matrice de transition est la plus naturelle, dans la mesure où, en absence de champ magnétique extérieur et pour une bande électronique demi-remplie, elle respecte la symétrie du champ d'échange, et celle des fluctuations du champ de Coulomb autour de la valeur +1 (qui correspond aux états | +> et | - >). D'autre part elle traduit le fait qu'un retournement du champ d'échange (par exemple une évolution de | + > vers | - >) ne peut s'effectuer que par un transit vers l'un des deux "états de Coulomb" (| Ø > ou | 2 >) et ce de façon équiprobable(la même symétrie apparaît pour les transits d'un état de Coulomb vers un état d'échange). Les deux paramètres variationnels λ et γ sont alors les inverses des temps de vie respectifs des états d'échange et des états de Coulomb.

L'opérateur d'évolution variationnel devient (formule 12)

$$U_V = \int \prod_\iota \mathcal{D}\mu_\iota(s)\mathcal{D}\nu_\iota(s)\, \mathcal{P}_V\left[\{\mu_\iota(s),\nu_\iota(s)\}\right] \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \sum_\iota \frac{U}{4}\left[\mu_\iota^2(s)-\nu_\iota^2(s)\right]ds\right] \times \cdot$$

$$T_s \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^t H\left[\{\mu_g(s),\nu_k(s)\}\right]dt\right]$$

où $H\left[\{\mu_g(s),\nu_k(s)\}\right]$ est donné par la formule 11 et où $\mathcal{P}_V\left[\{\mu_\iota(s),\nu_\iota(s)\}\right]$ est la fonction de poids associée au processus de Markov engendré par la matrice $\dot{P}$ (formule 41). Il y correspond l'hamiltonien écrit dans l'espace augmenté :

$$\tilde{\mathcal{H}} = \sum_\sigma \tilde{\mathcal{H}}_\sigma + \tilde{\mathcal{H}}_{\text{phase}} + \tilde{\mathcal{H}}_{\text{Markov}} \quad \text{avec} \qquad (42)$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_\sigma = \left(\sum_{ij} t_{ij}\, c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}\right) \otimes \prod_k \tilde{\mathbb{1}}_k + \sum_\iota c_{\iota\sigma}^+ c_{\iota\sigma} \otimes \tilde{V}_{\iota,\sigma}$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{phase}} = \mathbb{1}_{\text{électron}} \otimes \sum_k \tilde{\varphi}_k$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{Markov}} = \mathbb{1}_{\text{électron}} \otimes \sum_k i\hbar\, \dot{P}_k$$

Les hamiltoniens $\tilde{\mathcal{H}}_\sigma$ sont similaires à ceux introduits dans le modèle binaire dynamique, mais les termes d'interactions s'écrivent maintenant sous la forme d'une matrice 4 x 4 :

$$\tilde{V}_\sigma = \frac{U}{2}$$

	$\lvert \emptyset >$	$\lvert + >$	$\lvert - >$	$\lvert 2 >$
	0	0	0	0
	0	$1 - \sigma$	0	0
	0	0	$1 + \sigma$	0
	0	0	0	2

(43)

qui provient du terme d'interaction avec les champs extérieurs :

L'hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}_{phase}$, qui se réduisait à un terme constant dans le modèle binaire, a son origine dans le terme de "phase de rappel" $\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^t ds \frac{U}{4}\left[\mu_i^\sigma(s) - \nu_i^\sigma(s)\right]\right]$ qui apparaît dans l'opérateur d'évolution après la transformation de Hubbard-Stratanovitch (cf. formule 12 par exemple). La matrice $\tilde{\varphi}$ s'écrit donc

$$\tilde{\varphi} = \frac{U}{4}$$

	$\lvert \emptyset >$	$\lvert + >$	$\lvert - >$	$\lvert 2 >$
	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0	0	0	- 4

(44)

Ce terme de phase de rappel est fondamental, car c'est lui qui empêche le système de rester pendant des temps longs dans l'un quelconque des états de Coulomb, mais, comme nous allons le montrer, il complique énormément le traitement mathématique du modèle.

Notons tout d'abord que le processus de Markov engendré par la matrice de transition $\dot{P}$ (formule 41) n'est plus une file d'attente. Nous allons montrer cependant que la matrice de transition est encore diagonalisable, et que ses vecteurs propres sont encore orthonormés vis à vis du produit scalaire Q défini par les probabilités stationnaires. On constate en effet facilement que la matrice $\dot{P}$ commute avec les opérateurs "retournement d'échange" R et "conjugaison de Coulomb" C définis par les matrices

$$R = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{et } C = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

dont les valeurs propres r et c valent $\pm$ 1. Les opérateurs R, C et $\dot{P}$ ont donc leurs vecteurs propres communs, et les propriétés spectrales de $\dot{P}$ sont les suivantes :

valeurs propres	vecteurs propres	r	c
0	$\lvert \tilde{0} \rangle = \begin{matrix} x \\ y \\ y \\ x \end{matrix}$	1	1
-2λ	$\lvert \tilde{1} \rangle = \frac{y}{2} \begin{matrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{matrix}$	-1	1
-2γ	$\lvert \tilde{2} \rangle = \frac{x}{2} \begin{matrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{matrix}$	1	-1
$-2(\lambda+\gamma)$	$\lvert \tilde{3} \rangle = xy \begin{matrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{matrix}$	1	1

où $x = \dfrac{\lambda}{2(\lambda+\gamma)}$ et $y = \dfrac{\gamma}{2(\lambda+\gamma)}$ (45)

sont les probabilités a priori de trouver le système de champs dans l'état $\lvert \emptyset \rangle$ ou $\lvert 2 \rangle$, respectivement $\lvert + \rangle$ ou $\lvert - \rangle$. On peut vérifier que cette base de vecteurs propres est bien orthonormée vis à vis du produit scalaire défini par la matrice Q

$$Q = \begin{array}{c} \begin{matrix} \lvert \emptyset \rangle & \lvert + \rangle & \lvert - \rangle & \lvert 2 \rangle \end{matrix} \\ \begin{vmatrix} \frac{1}{x} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/y & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/x \end{vmatrix} \end{array}$$

Dans ces conditions, la fonction de Green électronique moyenne, transformée de Laplace de l'opérateur d'évolution variationnel $U_V(t)$, est encore donnée par

$$G(z) = \langle \prod_i \tilde{O}_i \left| \left(\sum_i Q_i \right) \frac{1}{z - \tilde{\mathcal{H}}_0} \right| \prod_i \tilde{O}_i \rangle \qquad (46)$$

avec $\tilde{\mathcal{H}}$ défini par la relation 42. Nous approximons ce propagateur, comme dans le modèle binaire, par celui d'un milieu moyen :

$$G(z) \approx \langle \prod_i \tilde{O}_i \left| \left(\sum_i Q_i \right) \frac{1}{z - \tilde{\mathcal{H}}_{CPA}(z)} \right| \prod_i \tilde{O}_i \rangle \qquad (47)$$

avec $\tilde{\mathcal{H}}_{CPA}(z) = \left(\sum_{i,j,\sigma} c^+_{i\sigma} t_{ij} c_{j\sigma} + \sum_i c^+_{i\sigma} \Sigma(z) c_{i\sigma} \right) \otimes \prod_k \tilde{\mathcal{H}}_k$

$$+ \mathcal{H}_{\text{électron}} \otimes \sum_k \left(i\hbar \dot{\rho}_k + \tilde{\varphi}_k \right)$$

décrivant deux systèmes indépendants : d'une part des électrons munis d'une self énergie $\Sigma(z)$, et d'autre part le système de champs d'échange et de Coulomb. Notons que le "terme de rappel" apparaît explicitement dans l'hamiltonien des états de désordre, c'est indispensable pour pouvoir définir la self énergie $\Sigma'(z)$ par une condition de diffusion moyenne nulle (équation de Soven). Les états propres de $\tilde{H}_{CPA}$ sont des produits d'états électroniques de Bloch par des "états de désordre" qui diagonalisent $i\hbar \dot{P} + \tilde{\varphi}$ (ce ne sont ni les états $\{| \emptyset >, | + >, | - >, | 2 >\}$, ni les états $\{| \tilde{0} >, | \tilde{1} >, | \tilde{2} >, | \tilde{3} >\}$), et donc dépendent explicitement de U, λ et γ . En conséquence l'expression de la fonction de Green (47) est particulièrement complexe. De même l'équation de Soven $\langle \tilde{0} | Q \, T_\sigma | \tilde{0} \rangle = 0$, où T_σ est la matrice de diffusion

$$T_\sigma = \frac{1}{1 - (\tilde{V}_\sigma - \Sigma')\tilde{F}} \left(\tilde{V}_\sigma - \Sigma' \right) \qquad \text{,(comparer avec les équations 25 et 26)}$$

doit s'écrire dans cette troisième base, qui diagonalise l'opérateur $\tilde{F}$.

Ces détails techniques étant soulignés, l'algorithme d'autocohérence élaboré pour le modèle binaire peut être généralisé. On peut définir des fonctions de Green partielles permettant d'évaluer l'aimantation et la charge moyenne portées par un site se trouvant dans l'un quelconque

des états $|\emptyset>$, $|+>$, $|->$ ou $|2>$, et les identifier aux valeurs que l'on obtient en supposant que les fluctuations de charge et d'aimantation régressent respectivement vers les valeurs instantanées du champ de Coulomb ou d'échange, avec des temps de relaxations calculés par ces mêmes fonctions de Green partielles. Le calcul étant formidablement compliqué, nous avons renoncé actuellement à le détailler, et a fortiori à le programmer.

Au vu des résultats déjà obtenus par le modèle binaire markovien, nous nous attendons à trouver que les deux inverses de temps de vie λ (pour le champ d'échange) et γ (pour le champ de Coulomb) sont égaux pour U tendant vers 0, la probabilité x d'obtenir des sites vides ou doublement occupés (formule 45) étant alors égale à 1/4. Lorsque U augmente, γ doit probablement légèrement augmenter, alors que λ doit diminuer (le temps de vie d'un état simplement occupé doit être plus long que celui d'un état vide ou doublement occupé). Enfin λ va tendre vers zéro dans la limite de U infini, de façon à ce que le taux x de sites doublement occupés tende alors lui aussi vers zéro. Il est intéressant de noter que ce traitement markovien, malgré sa complexité, permet de formuler une synthèse entre les modèles de diffusion électronique (correction de "motional narrowing" de Hubbard), le modèle de dynamique interne des diffuseurs (Pratt et Caron), et celui élaboré par Brinkman, Rice et Gutzwiller [27], dont le seul paramètre variationnel se trouve être le taux x de double occupation.

Notons enfin que les difficultés mathématiques proviennent de l'existence du terme de rappel de phase φ_i, présent sur chaque site i. Notre algorithme d'autocohérence se simplifie énormément si l'on suppose que le terme d'interaction électronique $U n_\uparrow n_\downarrow$ n'est présent que sur un site unique, c'est-à-dire si l'on considère le modèle d'Anderson décrivant une impureté magnétique. Dans ce cas la fonction de Green électronique moyenne (46) peut s'évaluer sans la moindre approximation, en utilisant la méthode de Koster et Slater (voir chapitre V, partie 5).

V - CONCLUSION

Nous avons élaboré, dans ce chapitre, une théorie explicitement dynamique du modèle de Hubbard, qui décrit l'apparition de moments magnétiques locaux et la transition de mobilité comme simples conséquences du phénomène de "retrécissement par le mouvement". Le point crucial a été de montrer que, pour U/W supérieur à 1, l'aimantation électronique locale dure beaucoup plus longtemps que le temps de vie, sur un site, des électrons qui la forme, et que sa dynamique est alors pilotée par les fluctuations lentes du champ d'échange. Nous avons d'autre part prouvé que les propriétés du système électronique varient continuement avec la force de l'interaction, sans apparition d'une quelconque transition de phase.

Ces résultats ont été obtenus en supposant les fluctuations du champ d'échange markoviennes, et en construisant un formalisme d'alliage dynamique équivalent. L'hypothèse markovienne, indispensable pour ne nécessiter qu'un appareil mathématique relativement simple, semble suffisamment générale pour ne pas pouvoir être mise facilement en défaut par une expérience précise, et permet d'obtenir un diagramme de phase quantitatif.

Nous pensons que la méthode que nous avons développée dans ce chapitre, à savoir

i) découplage de l'opérateur d'évolution en introduisant des champs auxiliaires dynamiques par l'utilisation de l'identité de Hubbard Stratanovitch

ii) choix autocohérent d'une dynamique markovienne pour ces champs auxiliaires,

peut être appliquée à l'étude d'un certain nombre d'autres variétés du problème à N corps. Nous pensons en particulier au modèle d'Anderson [28], à l'effet Kondo [29], au problème des valences mixtes [30], ainsi qu'à celui des singularités de l'absorption des rayons X dans les métaux [31].

REFERENCES

1 J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A281, 401 (1964)

2 D.N. Zubarev, Sov. Phys. Uspekhi, 3, 320 (1960)

3 G.M. Pratt, L.G. Caron, J. Appl. Phys. 39, 485 (1968)
L.G. Caron, G.W. Pratt, Rev. Mod. Phys. 40, 802 (1968)

4 J. Monecke, Phys. Stat. Sol.(b) 51, K81 (1972)
V.I. Litvinov, T.D. Toustyuk, Sov. Phys. Sol. Stat. 16, 2335 (1975)

5 G. Toulouse : Gauge concepts in condensed matter physics in "Recent Development in Gauge Theories", edited by G'T. Hooft, C. Itzykson, A. Jaffe, H. Lehman, P.K. Mitter, I.M. Singer and R. Stora. Plenum Publishing Corporation (1980).

6 W.L. McMillan, Phys. Rev. B12, 1187 (1975)

7 F.A. Berezin, The Method of Second quantization, Academic Press (1966)

8 Y. Nagaoka, Phys. Rev., 147, 392 (1965)

9 C. Castellani, C. Di Castro, D. Feinberg, J. Ranninger, Phys. Rev. Lett. 43, 1957 (1979)

10 M. Blume, V.J. Emery, R.B. Griffiths, Phys. Rev. A4, 1071 (1971)

11 J.E. Hirsch, Phys. Rev. B22, 5259 (1980)

12 J. Hertz, Phys. Rev. B14, 1165 (1976)

13 E. Brézin : applications of the renormalization group to critical phenomena in "Methods en Théorie des Champs", Les Houches 1975 (R. Balian, J. Zinn-Justin editors) North Holland (1976).

14 Voir par exemple S. Doniach, E.H. Sondheimer. Green's functions for Solid State Physicists. (W.A. Benjamin Inc.) (1974)

15 S. Ma, M. Béal-Monod, D. Fredkin, Phys. Rev. 174, 227 (1968)
J.A. Hertz, M.A. Klenin, Phys. Rev. B10, 1084 (1974)

16 W. Evenson, J. Schrieffer, S. Wang, J. Appl. Phys. 41, 1199 (1970)

17 D. Hamann, J. Schrieffer, in Magnetism (H. Suhl editor), Vol.V, p.237-252 Academic Press (1971).

18 R.J. Glauber, J. Math. Phys. 4, 294 (1963)

19 F. Ducastelle, F. Gautier, J. Phys. F.6, 2039 (1976)

20 L. Onsager, Phys. Rev. 37, 405 (1931), & 38, 2265 (1931)

21 B. Velicky, Phys. Rev. 184, 614 (1969)
B. Velicky, K. Levin, Phys. Rev. B2, 938 (1970)
K. Levin, B. Velicky, H. Ehrenreich, Phys. Rev. B2, 1771

22 P.L. Leath, Phys. Rev. B2, 3078 (1970)
G. Baym, Phys. Rev. 127, 1391 (1962)

23 H.B. Callen, T.A. Welton, Phys. Rev. 83, 34 (1951)
W. Bernard, H. Callen, Rev. Mod. Phys. 31, 1017 (1959)

24 G.A. Baker, J.L. Gammel, The Padé approximant in theoretical physics. Academic Press (1970)

25 M. Cyrot, Comments on Weakly and Nearly Ferromagnetic Metals in Electron Correlation and Magnetism in Narrow Band systems (T. Moriya editor), Springer (1981)

26 F. Economou, M. Cohen, Phys. Rev. B5, 2931 (1972)

27 W.F. Brinkman, T.M. Rice, Phys. Rev. B2, 4302 (1970)

28 Voir Hamann, Phys. Rev. B2, 1373 (1970) et les références qui s'y trouvent.

29 J. Kondo, Prog. Theor. Phys. (Kyoto) 32, 37 (1964)
On y trouvera une bibliographie à jour dans
P. Lloyd, A.W. Mirtschin, D.M. Cragg, J. Phys. A14, 659 (1981)

30 Valence instabilities and related narrow-band phenomenon (R.D. Park editor) Plenum (1977).

31 P. Nozières, C.T. de Dominicis, Phys. Rev. 178, 1097 (1969).

VII

CONCLUSION

CONCLUSION

Nous avons tenté de montrer,dans ce mémoire,que l'expression de la fonction de partition du modèle de Hubbard sous forme d'intégrale fonctionnelle n'est pas simplement un guide permettant de concevoir certaines approximations, mais qu'elle se prête à l'évaluation,par des méthodes canoniques, des propriétés thermodynamiques de l'état d'équilibre et des réponses linéaires statiques d'un système d'électrons correlés.Nous avons montré d'autre part que ce formalisme peut être appliqué à l'étude de systèmes physiques complexes tels que le dioxyde de Vanadium,en conduisant à une description quantitative des propriétés physiques d'un tel composé.

Nous avons étudié analytiquement l'approximation du champ moyen à température nulle,et montré qu'elle conduisait à prédire l'existence de deux transitions de phase qui,ni l'une ni l'autre,n'entrent dans le schéma classique de Landau.La première,associée à l'apparition de moments magnétiques localisés,bien que du second ordre, ne correspond à aucune brisure de symétrie,et la seconde,liée à l'ouverture d'une bande d'énergie interdite autour du niveau de Fermi,est du troisième ordre.

La prise en compte de la contribution au grand potentiel des fluctuations locales du champ d'échange a permis de montrer que ces deux transitions disparaissent à température finie,pour être remplacées par une évolution continue entre un régime "isolant de mobilité" caractérisé par l'existence de moments magnétiques quasi localisés et un régime métallique associé à de larges fluctuations de spin.En conséquence la susceptibilité magnétique évolue continuement et sans singularité d'un comportement de Curie-Weiss à un comportement de Pauli renforcé.

Nous avons tenu compte de l'aspect quantique des fluctuations du champ d'échange en construisant une analogie d'alliage dynamique markovien. Le changement continu de régime précedent réapparait alors à température nulle,et n'est qu'une simple conséquence du phénomène de "rétrecissement par le mouvement".Pour les faibles valeurs de U, les fluctuations de champ d'échange sont suffisamment rapides pour ne perturber qu'à peine l'ensemble du système électronique, alors que,lorsque U devient grand,le champ d'échange évolue assez lentement pour induire des moments magnétiques locaux quasi statiques.

Il serait cependant très souhaitable de pouvoir déduire les caractéristiques de la dynamique du champ d'échange d'une formulation purement thermodynamique,en sachant évaluer le grand potentiel total du système en fonction du temps de vie du champ d'échange.Ceci nécessite probablement de construire la prolongation analytique des fonctions de Green de l'alliage dynamique à des temps imaginaires purs,ainsi que de savoir évaluer l'"entropie de configuration" associée à un processus de Markov.Une telle formulation thermodynamique permettrait un calcul non ambigu de la susceptibilité magnétique et devrait conduire,pour les faibles valeurs de U, à des résultats proches de ceux obtenus dans la théorie des paramagnons.

D'autre part,bien que cette étude soit consacrée à la "transition" métal-isolant,nous n'avons jamais évalué une quelconque propriété de transport,mais seulement localisé approximativement des seuils de mobilité.Cela est dû à la difficulté bien connue d'évaluer la conductivité d'un système désordonné.Il est manifeste que,dans le cadre de l'analogie d'alliage,tout progrès dans la compréhension de la conductivité électronique dans le modèle d'Anderson aura des répercussions dans celle des propriétés de transport du système d'électrons correlés.

Nous rappelons que notre traitement des fluctuations thermiques du champ d'échange,bien que restreint dans cette étude au cas où le nombre d'électrons et celui des sites sont égaux,est généralisable sans difficulté de principe à tout remplissage de bande et à toute forme de densité d'états non perturbée.Il serait interessant de l'appliquer au cas du Fer, pour comparer ses prédictions au comportement expérimental de la susceptibilité magnétique.

Enfin nous soulignons que notre généralisation de l'approximation du potentiel autocohérent au cas des alliages markoviens,bien que construite ici pour l'étude du modèle de Hubbard,a une porté beaucoup plus générale.Elle peut très certainement être utilisée pour étudier le modèle d'impureté magnétique d'Anderson,en traitant explicitement le couplage entre les fluctuations dynamiques du champ d'échange et celles du champ de Coulomb.Cette technique nous a permi d'autre part d'élaborer une ébauche de modèle du comportement thermique des spectres d'absorption des semi-conducteurs (annexe III).Nous pensons qu'elle peut être aussi utilisée dans le traitement d'un certain nombre de systèmes en interaction,en particulier dans l'étude de la desexcitation non radiative des semi conducteurs.

ANNEXE I

TRANSFORMATION DE LA FONCTION DE PARTITION DU MODELE DE HUBBARD EN UNE INTEGRALE FONCTIONNELLE

TRANSFORMATION DE LA FONCTION DE PARTITION DU MODELE DE HUBBARD EN UNE INTEGRALE FONCTIONNELLE

La transformation de la fonction de partition du modèle de Hubbard en une intégrale fonctionnelle, utilisée tout le long de ce mémoire, est connue depuis de nombreuses années [1] et semble avoir été utilisée pour la première fois par Müschlegel [2]. Elle s'effectue en plusieurs étapes.

a) Introduction de l'opérateur chronologique

La fonction de partition Z s'écrit sous la forme

$$Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta\left[H_0 + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}\right]} \qquad (1)$$

où H_0 est l'hamiltonien décrivant les électrons en absence d'interaction entre électrons. Ce dernier contient éventuellement un terme de potentiel chimique si l'ensemble statistique envisagé est grand canonique, ainsi qu'un terme Zeeman d'interaction avec un champ magnétique extérieur.

L'identité $n\uparrow\, n\downarrow = \frac{1}{4}\left[(n\uparrow + n\downarrow)^2 - (n\uparrow - n\downarrow)^2\right]$ permet d'écrire le terme d'interaction comme la somme d'un terme de charge et d'un terme de spin, et fournit l'expression

$$Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta\left[H_0 + \sum_i \frac{U}{4}\left\{(n_{i\uparrow}+n_{i\downarrow})^2 - (n_{i\uparrow}-n_{i\downarrow})^2\right\}\right]}$$

que l'on transforme en

$$Z = \mathrm{Tr}\, T_s\, e^{-\int_0^\beta H_0(s)\,ds} \prod_i e^{-\int_0^\beta \frac{U}{4}\left[n_{i\uparrow}(s)+n_{i\downarrow}(s)\right]^2 ds} \prod_j e^{+\int_0^\beta \frac{U}{4}\left[n_{j\uparrow}(s)-n_{j\downarrow}(s)\right]^2 ds} \qquad (2)$$

où, à cause de la non commutativité de H_0 avec les opérateur $n_{i\uparrow}$ et $n_{i\downarrow}$, nous avons utilisé l'identité :

$$e^{-\beta[A+B]} = T_s\left[e^{-\int_0^\beta A(s)\,ds}\; e^{-\int_0^\beta B(s)\,ds}\right]$$

Cette méthode pour écrire l'exponentielle d'une somme d'opérateurs, due à Feynmann [3], consiste à affecter un "temps imaginaire pur" aux opérateurs, puis à effectuer les calculs comme si les opérateurs étaient de

simples nombres complexes, l'opérateur chronologique T_S réordonnant en fin de calcul les opérateurs dans l'ordre décroissant des temps :

$$T_S\left[A(s_1)B(s_2)\right] = \begin{cases} A(s_1)B(s_2) & \text{si } s_1 > s_2 \\ B(s_2)A(s_1) & \text{si } s_1 < s_2 \end{cases}$$

L'introduction du "temps imaginaire", variant entre 0 et β, n'est donc qu'une conséquence de la non commutativité des opérateurs, c'est-à-dire de l'aspect quantique du phénomène étudié.

b) Utilisation de l'identité de Hubbard-Stratanovitch

Pour découpler les termes à deux corps : $\frac{U}{4}(n\uparrow + n\downarrow)^2$ et $\frac{U}{4}(n\uparrow - n\downarrow)^2$, nous allons utiliser la relation de Hubbard [4] -Stratanovitch [5], que nous allons détailler.

On établit facilement la relation intégrale :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a(x-y)^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad (3)$$

vérifiée pour tout nombre complexe y, et pour tout nombre complexe non réel négatif a. Elle est encore évidemment vérifiée si l'on considère maintenant y comme un opérateur, à condition que ce dernier soit diagonalisable, et que l'ensemble de ses valeurs propres soient borné en module (il suffit en en effet de constater que l'identité entre opérateurs (3) se réduit alors à une relation numérique pour chaque sous espace propre). Une simple manipulation de (3) permet alors d'écrire l'identité de Hubbard-Stratanovitch :

$$e^{ay^2} = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a(x^2 - 2xy)} dx \qquad (4)$$

Considérons maintenant, dans l'expression (2) de la fonction de partition, le terme,

$$e^{\int_0^\beta \frac{U}{4}\left[n_{i\uparrow}(s) - n_{i\downarrow}(s)\right]^2 ds} = \lim_{N\infty} e^{+\frac{U}{4}\frac{\beta}{N}\sum_{p=1}^{N}\left[n_{i\uparrow}\left(\frac{p}{N}\beta\right) - n_{i\downarrow}\left(\frac{p}{N}\beta\right)\right]^2}$$

$$= \lim_{N\to\infty} \prod_{p=1}^{N} e^{\frac{\beta U}{4N}\left[n_{i\uparrow}\left(\frac{p}{N}\beta\right) - n_{i\downarrow}\left(\frac{p}{N}\beta\right)\right]^2}$$

En appliquant l'identité (4) pour chacune des exponentielles du produit (avec $a = \frac{\beta U}{4N}$, et $y = \left(n_i\uparrow\left(\frac{p\beta}{N}\right) - n_i\downarrow\left(\frac{p}{N}\beta\right)\right)$, on obtient

$$e^{\int_0^\beta \frac{U}{4}\left[n_i\uparrow(s)-n_i\downarrow(s)\right]^2 ds} = \lim_{N\to\infty}\int\prod_{p=1}^{N}\sqrt{\frac{\beta U}{4N\pi}}\, d\mu_{i,p}\; e^{-\frac{U}{4}\frac{\beta}{N}\sum_p\left\{\mu_{i,p}^2 - 2\mu_{i,p}\left(n_i\uparrow\left(\frac{p\beta}{N}\right)-n_i\downarrow\left(\frac{p\beta}{N}\right)\right)\right\}}$$

égalité qui s'exprime symboliquement sous forme d'intégrale fonctionnelle [6] :

$$e^{\int_0^\beta \frac{U}{4}\left[n_i\uparrow(s)-n_i\downarrow(s)\right]^2 ds} = \int \mathcal{D}\mu_i(s)\, e^{-\int_0^\beta\left\{\frac{U}{4}\mu_i^2(s) - \frac{U}{2}\mu_i(s)\left[n_i\uparrow - n_i\downarrow\right](s)\right\}ds} \qquad (5)$$

le facteur $\lim_{N\to\infty}\prod_{p=1}^{N}\left(\frac{\beta U}{4N\pi}\right)d\mu_{i,p}$ définissant la mesure fonctionnelle $\mathcal{D}\mu_i(s)$

Pour effectuer une transformation similaire sur le terme

$$e^{-\int_0^\beta \frac{U}{4}\left[n_i\uparrow(s)+n_i\downarrow(s)\right]^2 ds} = \lim_{N\to\infty}\prod_{p=1}^{N} e^{-\frac{\beta}{N}\frac{U}{4}\left[n_i\uparrow\left(\frac{p}{N}\beta\right)+n_i\downarrow\left(\frac{p}{N}\beta\right)\right]^2}$$

il faut utiliser l'identité 4 en posant

$$a = \beta\frac{U}{4N} \quad ; \quad y = i\left[n_i\uparrow\left(\frac{p}{N}\beta\right) + n_i\downarrow\left(\frac{p}{N}\beta\right)\right]$$

On obtient alors facilement l'analogue de la relation (5) :

$$e^{-\int_0^\beta \frac{U}{4}\left[n_i\uparrow(s)+n_i\downarrow(s)\right]^2 ds} = \int \mathcal{D}\nu_i(s)\, e^{-\int_0^\beta\left\{\frac{U}{4}\nu_i^2(s) - i\frac{U}{2}\nu_i(s)\left[n_i\uparrow+n_i\downarrow\right](s)\right\}ds}$$

En reportant (5) et (6) dans (2), il vient

$$Z = \int\prod_i \mathcal{D}\mu_i(s)\mathcal{D}\nu_i(s)\, e^{-\int_0^\beta\sum_i'\frac{U}{4}\left(\mu_i^2(s)+\nu_i^2(s)\right)ds}\; \mathcal{Z}\left(\{\mu_i(s),\nu_i(s)\}\right) \qquad (7a)$$

où $$\mathcal{Z}\left(\{\mu_i(s),\nu_i(s)\}\right) = T_\tau T_s\, e^{-\int_0^\beta H\left(\{\mu_i(s),\nu_i(s)\}\right)ds} \qquad (7b)$$

est la fonction de partition associée à l'hamiltonien

$$H\left(\{\mu_i(s),\nu_i(s)\}\right) = H_0 - \sum_i'\frac{U}{2}\left[i\nu_i(s)\left[n_i\uparrow+n_i\downarrow\right] + \mu_i(s)\left[n_i\uparrow - n_i\downarrow\right]\right] \qquad (7c)$$

qui dépend explicitement du "temps", car les champs "d'échange" $\mu_i(s)$ et de "Coulomb" $\nu_i(s)$ sont dynamiques dans le temps imaginaire pur (s varie

entre 0 et β). La relation (7) est la relation fondamentale dont dérivent les différentes approximations discutées dans ce mémoire. Il est important de noter que l'hamiltonien H $\{\mu_i(s), \nu_i(s)\}$ n'est pas hermitien (à cause du facteur i associé au champ de Coulomb). Ceci provient du fait que la relation de Hubbard-Stratanovitch n'est pas utilisée de la même manière pour découpler les termes de charge et d'aimantation.

c) Utilisation des fonctions de Green de température

L'hamiltonien H $\{\mu_i(s), \nu_i(s)\}$ est un hamiltonien d'électrons indépendants, interagissant simplement avec le potentiel extérieur créé par les champs d'échange et de Coulomb. La fonction de partition associée z $\{\mu_i(s), \nu_i(s)\}$ peut donc être évaluée aisément en utilisant la méthode de l'intégration sur la constante de couplage, qui s'identifie ici à la force de l'interaction locale U.

Définissons à cet effet l'hamiltonien

$$H_v\{\mu_i(s), \nu_i(s)\} = H_0 + v\,W\{\nu_i(s), \mu_i(s)\}$$

avec

$$W\{\nu_i(s), \mu_i(s)\} = -\frac{1}{2}\sum_i{}' i\nu_i(s)\left[n_i\uparrow + n_i\downarrow\right] + \mu_i(s)\left[n_i\uparrow - n_i\downarrow\right],$$

et la fonction de partition z_v $\{\mu_i(s), \nu_i(s)\}$, qui lui est associée. H_v et z_v coïncident avec les quantités définies respectivement par (7c) et (7b) si v = U. Si l'on dérive z_v par rapport à la constante de couplage v, on obtient

$$\frac{1}{z_v}\frac{\partial z_v}{\partial v} = \frac{-1}{z_v}\,\mathrm{Tr}\,T_s\int_0^\beta W\{\nu_i(s_2), \mu_i(s_2)\}\, e^{-\int_0^\beta H_v\{\mu_i(s_1), \nu_i(s_1)\}ds_1}\, ds_2$$

$$= -\int_0^\beta \langle W\{\nu_i(s_1), \mu_i(s_1)\}\rangle_v\, ds_1$$

La quantité $\langle W\{\nu_i(s_1), \mu_i(s_1)\}\rangle_v$ est la moyenne thermodynamique de l'opérateur W $\{\nu_i(s_1), \mu_i(s_1)\}$ calculée avec la distribution de probabilité définie par l'hamiltonien H_v. Elle s'exprime à partir de la fonction de Green de température[7] $G_v(s_1, s_2)$ associée à H_v:

$$\langle W\{\mu_i(s_1), \nu_i(s_1)\}\rangle = \mathrm{Tr}_{i,\sigma}\left[W\{\mu_i(s_1), \nu_i(s_1)\}\, G_v(s_1, s_{1+})\right]$$

où la trace est prise sur les sites, et sur les états de spin.

On obtient donc

$$\frac{\partial}{\partial v}\log z_v = -\int_0^\beta \mathrm{tr}_{i,\sigma}\left[W\{\mu_i(s_1), \nu_i(s_1)\}\, G_v(s_1, s_1^+)\right]ds_1 = -\mathrm{Tr}_{i,\sigma,s}\, W G_v \qquad (8)$$

Or la fonction de Green de température G_v vérifie l'équation de Dyson

$$G_v(s_1,s_2) = G_0(s_1,s_2) + \int_0^\beta ds_3 \int_0^\beta ds_4\, G_0(s_1,s_3)\left\{ v\, W[\mu_2(s_3),\nu_2(s_3)]\,\delta(s_3-s_4)\right\} \times G_v(s_4,s_2)$$

que l'on peut écrire symboliquement

$$G_v = G_0 + G_0\, v\, W\, G_v$$

G_0 est la fonction de Green de température de l'hamiltonien non perturbé :

$$G_0(s_1,s_2) = \sum_{k,\sigma,n}{}' c^+_{k\sigma} \frac{e^{i\omega_n(s_2-s_1)}}{i\omega_n - \varepsilon_k} c_{k\sigma} \qquad (7)$$

ou les ω_n sont les fréquences de Matsubara de Fermions.

On en déduit facilement que

$$WG_v = \frac{1}{1 - v\,WG_0}\, WG_0$$

qui, compte tenu de (8) donne

$$\frac{d}{dv}\log Z_v = -\,T_\tau \frac{1}{1-vWG_0} WG_0$$

L'intégrale sur la constante de couplage est alors immédiate :

$$\log Z_U = \log Z_0 + T_\tau \log\left(1 - UWG_0\right)$$

z_0 étant la fonction de partition de l'hamiltonien électronique H_0, qui décrit le système électronique en absence d'interaction. Finalement, l'intégrale fonctionnelle (7a) s'exprime sous la forme :

$$Z = Z_0 \int \prod_i d\mu_i(s)\, d\nu_i(s)\, e^{-\int_0^\beta \sum_i \frac{U}{4}\left[\mu_i^2(s)+\nu_i^2(s)\right] ds}\; e^{T_\tau \log\left[1 - UW[\mu_i(s),\nu_i(s)]G_0\right]}$$

qui est à l'origine de toutes les théories dynamiques (dans le temps imaginaire pur) du modèle de Hubbard.

REFERENCES

1 D.R.Hamann,J.R.Schrieffer,in Magnetism (H.Suhl editor).Vol V p237.Academic press.New York (1973)

2 B.Muhshlegel.Notes de cours,Université de Pennsylvannie (1965) (non publié).

3 R.P.Feynman.Phys.Rev 84,108 (1951)

4 J.Hubbard.Phys.Rev.Lett.3,77 (1959)

5 R.L.Stratonovich,Sov.Phys.Dokl.2,416 (1958)

6 On trouvera une introduction claire aux intégrales fonctionnelles dans:

-R.P.Feynman,A.R.Hibbs.Quantum Mechanics and Path Integrals. Mc Graw-Hill (1965).

-Path Integrals and their applications in Quantum,Statistical,and Solid State Physics.(G.J.Papadopoulos,J.T.Devreese editors).Nato Advanced Study Institute Series.Plenum Press.(1978)

-L.S.Shulman.Techniques and applications of path integration. J.Wiley (1981)

7 A.L.Fetter,J.D.Walecka.Quantum theory of many-particules systems. Mc Graw-Hill (1971)

ANNEXE II

QUELQUES PROPRIETES UTILES DE L'APPROXIMATION DU POTENTIEL AUTOCOHERENT

QUELQUES PROPRIETES UTILES DE L'APPROXIMATION DU POTENTIEL AUTOCOHERENT

Nous développons, dans les chapitres III et IV de ce mémoire, la thermodynamique du modèle de Hubbard en utilisant l'approximation statique de l'integrale fonctionnelle définissant la fonction de partition. Le fait de négliger les fluctuations de champ d'échange consiste à écrire la fonction de partition sous la forme:

$$Z = \int \prod_i d\mu_i \, e^{-\beta \sum_i \frac{U}{4} \mu_i^2} \, \mathrm{Tr}_\sigma \, e^{-\beta \left[H_0 - \sum_i \frac{U}{2} \mu_i (n_i\uparrow - n_i\downarrow) \right]} \qquad (1)$$

que nous approximons par

$$Z = g(P) \exp\left(-\beta \ll \sum_i \frac{U}{2} \mu_i^2 + \Omega\{\mu_i\} \gg \right) \qquad (2)$$

où $P\{\mu_i\} = \prod_i p(\mu_i)$ est une densité de probabilité variationnelle pour le champ d'échange local;

$$\Omega\{\mu_i\} = -kT \log \mathrm{Tr}_\sigma \, e^{-\beta \left[H_0 - \sum_i \frac{U}{2} \mu_i (n_i\uparrow - n_i\downarrow) \right]} \qquad (3)$$

est le grand potentiel électronique associé à la configuration $\{\mu_i\}$ des champs d'échange;

$g(P)$ est le facteur de dégenerescence associé à la densité de probabilité; les doubles crochets signifient une moyenne de configuration éffectuée avec la densité de probabilité $P\{\mu_i\}$.

Il s'agit donc de savoir évaluer $\ll \Omega\{\mu_i\} \gg$, grand potentiel "trempé" de l'alliage équivalent. Nous montrons, dans le premier paragraphe de cet appendice, comment calculer cette quantité en CPA, et exposons, dans le second paragraphe, la théorie de perturbation des moyennes trempées, due à Ducastelle et Gautier[1], que nous avons utilisée systématiquement dans ce mémoire.

1.EVALUATION DU GRAND POTENTIEL TREMPE

D'après sa définition , le grand potentiel trempé est la moyenne d'alliage du grand potentiel Ω_r associé à chacune de ses réalisations r. Ce dernier peut s'écrire, pour un système de fermions

$$\Omega_r = -\int f(E)\, N_r(E)\, dE$$

où $f(E)$ est la fonction de Fermi à l'énergie E, et où $N_r(E)$ est la densité d'états intégrée associée à la réalisation r:

$$N_r(E) = \int_{-\infty}^{E} \rho_r(E)\, dE$$

Si $G_r(z)$ est la fonction de Green électronique à un corps associée à cette réalisation, on a :

$$\rho_r(E) = -\frac{1}{N\pi} \operatorname{Im} \operatorname{Tr} G(E+i0) = \frac{-1}{N\pi} \operatorname{Im} \operatorname{Tr} \frac{1}{E+i0-H_r}$$

(N étant le nombre de sites dans le réseau)

et la densité d'états intégrée vaut

$$N_r(E) = \frac{1}{N\pi} \operatorname{Im} \operatorname{tr} \operatorname{Log} G_r(E+i0)$$

Le grand potentiel trempé s'exprime alors sous la forme

$$\Omega_{\text{trempé}} = \frac{-1}{N\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) \ll \operatorname{Tr} \operatorname{Log} G_r(E+i0) \gg dE \qquad (4)$$

où la moyenne de configuration va être prise au sens de la CPA, c'est-à-dire en négligeant les effets de corrélation entre sites voisins).

A cet effet on introduit un hamiltonien de référence $\tilde{H}_0$, non encore précisé, associé à la fonction de Green $\tilde{G}_0(z)$, soumis à la seule contrainte que, chacune des réalisations r de l'alliage corresponde à une perturbation "diagonale" de l'hamiltonien de référence, en représentation de site

$$H_r = \tilde{H}_0 + V_r$$

$$V_r = \sum_i |i\rangle V_r^i \langle i|$$

La fonction de Green G_r vérifie alors la relation de Dyson :

$$G_r = \tilde{G}_0 + G_r V_r \tilde{G}_0 \qquad \text{soit}$$

$$\mathrm{Tr}\,\log G_x = \mathrm{Tr}\,\log\left[\tilde{G}_0 \frac{1}{1 - V_x \tilde{G}_0}\right] = \mathrm{tr}\,\log \tilde{G}_0 - \mathrm{tr}\,\log\left(1 - V_x \tilde{G}_0\right) \quad (5)$$

On décompose la fonction de Green $\tilde{G}_0$ en parties diagonales et non diagonales :

$$\tilde{G}_0 = \tilde{G}_0^{D} + \tilde{G}_0^{ND} \quad (6)$$

avec $\tilde{G}_0^{D} = \sum_i |i\rangle\langle i|\tilde{G}_0|i\rangle\langle i|$

La relation (5) peut alors s'écrire sous la forme

$$\mathrm{Tr}\,\log G_x = \mathrm{Tr}\,\log \tilde{G}_0 - \mathrm{Tr}\,\log\left[\left(1 - V_x \tilde{G}_0^{D}\right)\left(1 - \frac{1}{1 - V_x \tilde{G}_0^{D}} V_x \tilde{G}_0^{ND}\right)\right]$$

$$= \mathrm{Tr}\,\log \tilde{G}_0 - \mathrm{Tr}\,\log\left(1 - V_x \tilde{G}_0^{D}\right) - \mathrm{tr}\,\log\left(1 - \hat{T}_x \tilde{G}_0^{ND}\right)$$

avec $\hat{T}_x = \sum_i |i\rangle t_x^i \langle i|$

et $t_x^i = \dfrac{V_x^i}{1 - V_x^i \langle i|\tilde{G}_0|i\rangle}$

Pour obtenir le grand potentiel trempé (4), il suffit d'évaluer la moyenne de configuration, au sens de la CPA :

$$\langle\!\langle \mathrm{Tr}\,\log G_x \rangle\!\rangle_{CPA} = \mathrm{Tr}\,\log \tilde{G}_0 - \langle\!\langle \mathrm{Tr}\,\log\left(1 - V_x \tilde{G}_0^{D}\right)\rangle\!\rangle_{CPA} - \langle\!\langle \mathrm{Tr}\,\log\left(1 - \hat{T}_x \tilde{G}_0^{ND}\right)\rangle\!\rangle \quad (7)$$

Choisissons maintenant pour fonction de Green de référence $\tilde{G}_0$ la fonction de Green CPA de l'alliage, et définissons les notations :

$$\left.\begin{aligned} &\tilde{G}_0(z) = \left[z - H_0 - \Sigma(z)\right]^{-1} \quad ; \quad F(z) = \langle i|G_0(z)|i\rangle \\ &H_x = H_0 + \sum_i |i\rangle v_x^i \langle i| \\ &V_x^i = v_x^i - \Sigma \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

où H_0 est l'hamiltonien électronique du système en absence de désordre.

Le deuxième terme du membre de droite de l'équation (7) devient

$$\langle\!\langle \mathrm{Tr}\,\log\left(1 - V_x \tilde{G}_0^{D}\right)\rangle\!\rangle_{CPA} = N \langle \log\left(1 - (v_x - \Sigma) F\right)\rangle$$

et le troisième terme est développé en série :

$$\langle\!\langle \mathrm{Tr}\,\log\left(1 - \hat{T}_x \tilde{G}_0^{ND}\right)\rangle\!\rangle_{CPA} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \langle\!\langle \mathrm{Tr}\left(\hat{T}_x \tilde{G}_0^{ND}\right)^n \rangle\!\rangle_{CPA}$$

On constate facilement que, dans la mesure où $\tilde{G}_0^{ND}$ est non diagonale, la moyenne CPA du terme générique de la série peut s'écrire :

$$\frac{1}{n} \ll Tr\left(\hat{T}_r \tilde{G}_0^{ND}\right)^n \gg_{CPA} = \frac{1}{n} tr\left[\ll \hat{T}_r \gg \tilde{G}_0^{ND}\right]^n$$

et qu'elle s'annule identiquement, comme conséquence de la relation de Soven, $< \hat{T}_r > = 0$, qui, précisément, définit la self énergie CPA. En conséquence le grand potentiel "trempé" s'exprime, dans l'approximation CPA, sous la forme

$$\Omega_{trempé}' = \frac{-1}{N\pi} Im \int f(E) \left[tr \log \tilde{G}_0 - N < \log\left(1-(v_r-\Sigma')F\right) > \right]_{z=E+i0} dE \qquad (9)$$

2-THEORIE THERMODYNAMIQUE DES PERTURBATIONS

Nous cherchons à évaluer la variation du grand potentiel électronique moyen de l'alliage, lorsque les caractéristiques probabilistes du désordre diagonal varient. La densité de probabilité d'obtenir un potentiel v_r^i sur le site i devient alors $p(v_r)+\delta p_i(v_r)$, $p(v_r)$ étant cette probabilité avant perturbation.

Le développement de $\Omega_{trempé}'$ peut a priori s'effectuer à partir de la formule 9, en tenant compte du fait que, outre la densité de probabilité, la self énergie Σ et la fonction de Green CPA $\tilde{G}_0$ sont perturbées. Ceci mène rapidement, si l'on veut obtenir un développement au deuxième ordre en δp_i, à des calculs quasi inextricables. Cependant, les formules (4) et (7) permettent d'écrire le grand potentiel moyen, en présence de la perturbation, sous la forme

$$\Omega_{trempé}' = \frac{-1}{N\pi} Im \int f(E) \left\{ tr \log G_0 - \ll tr \log\left(1-V_r G_0^D\right) \gg - \ll tr \log\left(1-\hat{T}_r G_0^{ND}\right) \gg \right\} dE$$

où les moyennes d'alliage sont prises pour la densité de probabilité perturbée et où nous avons choisi pour G_0 la fonction de Green CPA de l'alliage non perturbé.

La variation $\Delta\Omega$ du grand potentiel moyen, dûe à la variation de densité de probabilité, s'écrit alors, au vu la relation (9) :

$$\Delta\Omega = \frac{1}{N\pi}\,\mathrm{Im}\sum_i \iint f(E)\,\delta p_i(v_i')\,\mathrm{Tr}\,\mathrm{Log}\left(1-(v_i'-\Sigma)F\right)dv_i'\,dE$$

$$+\frac{1}{N\pi}\,\mathrm{Im}\int f(E)\,\Delta\left(\ll \mathrm{Tr}\,\mathrm{Log}\left(1-\hat{T}_i G_0^{ND}\right)\gg\right)dE \qquad (10)$$

Le premier terme du membre de droite de cette équation est donc toujours du premier ordre en δp^i, il s'agit d'évaluer le second terme, c'est-à-dire d'évaluer $\Delta(\ll T_i \mathrm{Log}(1-\hat{T}_i G_0^{ND})\gg)$, qui peut s'exprimer sous forme de développement :

$$\Delta\left\{\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n}\ll \mathrm{Tr}\left(\hat{T}_i G_0^{ND}\right)^n\gg\right\} \qquad (11)$$

Ducastelle et Gautier considèrent que le petit paramètre par rapport auquel il s'agit de développer cette expression est

$$\Delta\ll\hat{T}_i\gg = \sum_i' |i\rangle\int\delta p_i(v_i)\,t_i^i\,dv_i\,\langle i|$$

Il est facile de constater, en utilisant le développement (11), et en se souvenant que G_0^{ND} est la partie non diagonale de la fonction de Green non perturbée, que le terme d'ordre un en $\Delta\ll \hat{T}_r\gg$ s'annule identiquement. Ducastelle et Gautier arrivent à exprimer le terme d'ordre 2 par une méthode diagrammatique. Dans la mesure où nous ne sommes intéressés que par une perturbation homogène des probabilités ($\delta p_i(v_r)$ indépendant du site i), nous pouvons éviter cette difficulté, et posons

$$\frac{1}{N}\Delta\ll \mathrm{Tr}\,\mathrm{Log}\left(1-\hat{T}_i G_0^{ND}\right)\gg = \Phi\left(\delta\langle E\rangle\right)^2 \qquad (12)$$

où Φ, qui ne dépend que des caractéristiques CPA du milieu non perturbé, reste à évaluer. A cet effet, nous choisissons comme perturbation une simple translation des potentiels perturbateurs :

$$p(v_i)+\delta p(v_i) = p(v_i+\Delta E)$$

Dans ce cas on obtient facilement

$$\delta\langle t\rangle = \Delta E \left(1 + \langle t^2\rangle F^2\right)$$ (où la moyenne est prise avec la distribution de probabilité non perturbée)

tandis que la fonction de Green perturbée vaut

$$G_0(E) + \Delta G_0(E) = G_0(E - \Delta E)$$

L'identification, au deuxième ordre en ΔE, de l'expression (9) calculée pour la fonction de Green perturbée, avec le développement (10) permet d'obtenir

$$\underline{\Phi}(z) = \frac{1}{2\left[1 + \langle t^2\rangle F^2\right]^2} \left\{ F^2\left(1 + \langle t^2\rangle F^2\right) + \frac{dF}{dz} \right\}$$

L'expression finale du développement perturbatif du grand potentiel moyen est donc

$$\Delta\Omega = \frac{1}{\pi} \mathrm{Im} \int \rho(E)\, \Delta \ll \log\left(1 - \left(\omega_\lambda - \Sigma'\right) F \gg dE$$

$$+ \frac{1}{\pi} \mathrm{Im} \int \rho(E)\, \underline{\Phi}(E + i0) \left(\delta\langle t\rangle\right)^2 dE$$

qui est indispensable pour évaluer les susceptibilités du modèle de Hubbard.

REFERENCE

1 F.Ducastelle,F.Gautier,J.Phys.F 6,2039 (1976)

ANNEXE III

UNE APPLICATION DE LA THEORIE DES ALLIAGES DYNAMIQUES: SPECTRE D'ABSORPTION DES SEMICONDUCTEURS ET COUPLAGE ELECTRON-PHONON

UNE APPLICATION DE LA THEORIE DES ALLIAGES DYNAMIQUES: SPECTRE D'ABSORPTION DES SEMICONDUCTEURS ET COUPLAGE ELECTRON-PHONON.

La théorie des bandes prédit que le coefficient d'absorption d'un semiconducteur direct doit suivre une loi de la forme:

$$\alpha = A\left[\hbar\omega - E_g\right]^{1/2}$$

où $\hbar\omega$ est l'énergie du photon absorbé,et E_g la largeur de la bande interdite.Or on constate que,dans de nombreux semiconducteurs d'excellente pureté, le coefficient d'absorption suit plutôt la loi empirique

$$\alpha = A \exp\left[\sigma(\hbar\omega - \hbar\omega_0)/kT\right] \qquad (1)$$

qui est bien verifiée dans une gamme d'absorption de plusieurs décades.Cette formule,due à Urbach[1],ne semble pas avoir reçu jusqu'ici de justification théorique totalement satisfaisante.Les modèles existants[2] invoquent l'existence du couplage électron-phonon et celle de micro-champs électriques aléatoires qui,perturbant l'interaction effective entre électrons et trous,étalent l'absorption excitonique sur une grande plage d'énergie.
Nous nous proposons,plus modestement,de montrer quantitativement que la simple existence d'un potentiel de déformation explique la variation thermique du seuil d'absorption,l'apparition de queues d'absorption dans les basses énergies,et la destruction,à haute température, des raies excitoniques,sans pour autant expliquer la forme simple (1) de la loi d'Urbach.

Considérons un électron de conduction se propageant dans le cristal. Il est diffusé de façon inélastique par les vibrations thermiques du réseau, et son énergie ne peut donc pas être définie avec une grande précision.Nous allons montrer que ce phénomène est à l'origine des queues d'absorption.En effet,à cause de l'excitation thermique des phonons acoustiques,il règne en chaque point du cristal un champ de déformation qui fluctue au cours du temps et donc un potentiel local qui lui est proportionnel.Dans une approche de liaisons fortes,l'hamiltonien d'un électron de conduction s'écrira:

$$H(t) = \sum_{ij} |i\rangle t_{ij} \langle j| + \sum_i |i\rangle \tilde{\Sigma}\, e_i(t) \langle i| \qquad (2)$$

où $|i\rangle$ est la fonction de Wannier centrée sur le site i
$\tilde{\Sigma}$ est le potentiel de déformation
$e_i(t)$ est la valeur instantanéee de la déformation sur le site i.
Nous supposerons,en première approximation,que l'évolution temporelle de la

déformation sur chaque site est décrite par le même processus de Fokker-Planck, et que les évolutions sur deux sites différents sont indépendantes (ce qui est d'autant plus justifié que la température est grande).Connaissant la valeur de la déformation e(0) à l'instant 0 sur un site donné,la densité de probabilité p(e,t) de trouver la déformation e,sur le même site,à l'instant ultérieur t est alors solution de l'équation de Fokker-Planck:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(e,t) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial e^2} \left[\sigma^2(e)\, p(e,t) \right] - \frac{\partial}{\partial e} \left[v(e)\, p(e,t) \right] \qquad (3)$$

Il s'agit de trouver les fonctions v(e) et $\sigma^2(e)$ pour déterminer entièrement la statistique de l'évolution temporelle de la déformation e(t).Or il est manifeste que la densité de probabilité a priori de trouver une déformation e sur un site, notée $p^*(e)$,est une fonction paire de e,piquée autour de la valeur nulle.Nous la supposerons gaussienne centrée:

$$p^*(e) = 1/(\sqrt{2\pi}\,X)\; e^{-\frac{e^2}{2X^2}} \qquad (4)$$

X étant l'écart quadratique moyen de la déformation.De même la densité de probabilité a priori des vitesses de déformation $p^*(\dot{e})$ peut s'approximer par

$$p^*(\dot{e}) = 1/(\sqrt{2\pi}\,V)\; e^{-\frac{\dot{e}^2}{2V^2}} \qquad (5)$$

Comme nous l'avons rappelé au chapitre V,la fonction v(e) qui apparait dans (3) s'identifie à la vitesse de déformation moyenne lorsque le systême possède la déformation instantanée e .Il s'en suit que la fonction v(e) doit s'écrire:

$$v(e) = -\frac{V}{X}\, e \qquad (6)$$

Enfin,compte tenu de (6),l'équation de Fokker-Planck (3) ne peut admettre la densité de probabilité stationnaire (4) que si elle s'écrit

$$\frac{\partial}{\partial t} p(e,t) = XV \frac{\partial^2}{\partial e^2} p(e,t) + \frac{V}{X} \frac{\partial}{\partial e} \left[e \cdot p(e,t) \right] \qquad (7)$$

et est donc entièrement déterminée par la donnée des deux écarts quadratiques X^2 et V^2,qu'il s'agit d'évaluer.

A cet effet,écrivons les équations des ondes acoustiques dans un milieu continu:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\, e_{kl}$$

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}$$

$$e_{ij} = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right]$$

où v_i, e_{kl}, σ_{ij}, C_{ijkl} représentent respectivement les composantes cartésiennes des tenseurs déplacement, déformation, contrainte et constantes élastiques, et où ρ désigne la masse volumique. Si nous supposons le milieu isotrope, le tenseur des constantes élastiques ne dépend que des deux coefficients de Lamé a et b:

$$C_{ijkl} = a\,\delta_{ij}\delta_{kl} + b\left[\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}\right]$$

L'équation aux déplacements s'écrit

$$(a+b)\,\vec{\nabla}\,\mathrm{div}\,\vec{u} + b\,\Delta\vec{u} = \rho\,\frac{\partial^2\vec{u}}{\partial t^2}$$

et, après transformation de Fourier

$$\vec{u}(r,t) = \left[\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\right]^{-1/2}\int d^3k\;\vec{u}_k(t)\;e^{-i\vec{k}.\vec{r}}$$

devient

$$\rho\,\ddot{\vec{u}}_k = -(a+2b)\,k^2\,\vec{u}_k \qquad \text{pour les modes longitudinaux} \qquad (8a)$$

$$\rho\,\ddot{\vec{u}}_k = -\,b\,k^2\,\vec{u}_k \qquad \text{pour les modes transverses} \qquad (8b)$$

Comme nous nous interessons à la déformation cubique

$$e = e_{ii} = \mathrm{div}\,\vec{u}$$

seuls les modes longitudinaux contribuent. L'équation (8a) peut être déduite du lagrangien

$$L = \Omega\int d^3k\left[\frac{1}{2}\rho\,\dot{\vec{u}}_k\,\dot{\vec{u}}_{-k} - \frac{1}{2}(a+2b)\,k^2\,\vec{u}_k\,\vec{u}_{-k}\right]$$

qui correspond à l'énergie

$$\mathcal{E} = \Omega\int d^3k\left[\frac{1}{2}\rho\,\dot{\vec{u}}_k\,\dot{\vec{u}}_{-k} + \frac{1}{2}(a+2b)\,k^2\,\vec{u}_k\,\vec{u}_{-k}\right] \qquad (9)$$

La relation de dispersion, déduite de (8a) s'écrit

$$\rho\omega_k^2 = (a+2b)\,k^2 \qquad (10)$$

et l'énergie moyenne du mode longitudinal k, à la température T, vaut $\left(\frac{1}{2}+n_k\right)\hbar\omega_k$ où n_k est le nombre moyen de phonons dans le mode k, donné par la fonction de Bose-Einstein. On peut estimer le carré de la déformation cubique, au point de coordonnées $\vec{r}$:

$$e^2(\vec{r},t) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\iint dk_1\,dk_2\;e_{k_1}(t)\,e_{k_2}(t)\;e^{-i(\vec{k}_1+\vec{k}_2)\vec{r}}$$

dont la somme sur le volume du cristal s'écrit

$$\Omega\,e^2 = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d^3k\;(2\pi)^3\,e_k\,e_{-k} = \Omega\int d^3k\;k^2\,u_k\,u_{-k}$$

et dont la valeur moyenne s'identifie à :

$$\chi^2 = \frac{1}{\Omega(a+2b)}\int d^3k\left(n_k+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_k\cdot\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \qquad (11)$$

d'après (9).

Le même raisonnement,appliqué à l'écart quadratique moyen de la vitesse de déformation $\dot{e}$ donne:

$$V^2 = \langle \int d^3k\, k^2\, \dot{u}_k \dot{u}_{-k} \rangle = \frac{1}{\Omega(a+2b)} \int d^3k \left(n_k + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_k \cdot \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \qquad (12)$$

Les intégrales (11) et (12) sont évaluées en utilisant l'approximation de Debye.La température de Debye θ_D,associée aux seuls mode longitudinaux,vaut d'après (10):

$$k_B \theta_D = \left(\frac{6\pi^2}{\Omega_0}\right)^{1/3} \left(\frac{a+2b}{\rho}\right)^{1/2} \hbar$$

où Ω_0 est le volume de la maille élementaire.Les intégrales (11) et (12) deviennent respectivement

$$X^2 = 3\, \frac{(6\pi^2)^{2/3}}{\rho\, \Omega_0^{5/3}}\, \frac{\hbar^2}{k\theta_D} \left(\frac{1}{8} + f_3\left(\frac{\theta_D}{T}\right)\right) \qquad (13)$$

$$V^2 = 3\, \frac{(6\pi^2)^{2/3}}{\rho\, \Omega_0^{5/3}}\, k\theta_D \left(\frac{1}{12} + f_5\left(\frac{\theta_D}{T}\right)\right) \qquad (14)$$

avec $$f_n(x) = x^{-(n-1)} \int_0^x t^n \left(e^t - 1\right)^{-1} dt \qquad (15)$$

On constate que,plus le réseau est mou (θ_D petit),plus l'écart quadratique moyen du potentiel est grand,et plus ses fluctuations sont lentes.

Nous sommes donc en mesure,en appliquant les résultats du chapitre V, paragraphe 7,de calculer la fonction de Green effective des électrons de conduction,en présence du"bruit de déformation",si l'on connait la densité d'états non perturbée.Il va de soit que le même calcul peut être entrepris pour la bande de valence.Cependant,pour simplifier,nous supposerons que les électrons de valence sont insensibles à toute déformation locale,et qu'ils ont une masse infinie (bande plate).

Il s'agit maintenant d'évaluer le coefficient d'absorption,donc la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ du semiconducteur,en présence d'interaction électron-trou.Dans l'esprit de la CPA,l'intéraction est modélisée par un potentiel de contact.Ce modèle,introduit par Velicky[3],est d'autant plus valide que le rayon de l'exciton,s'il existe,est petit.Il présente l'inconvénient de ne prévoir qu'un seul état excitonique lié,et ne décrit donc pas les états de Rydberg autre que le fondamental.

Appelons $|ci\rangle$ et $|vj\rangle$ les états de Wannier de conduction (respectivement de valence) situés au site i (respectivement j),et notons

$|{}^{c}_{i}\ {}^{v}_{j}\rangle = |ci\rangle \otimes |vj\rangle$ la fonction d'onde d'une paire formée d'un électron de conduction situé en i et d'un trou situé en j.L'interaction sera simulée par le potentiel de contact:

$$V = -\sum_i |{}^{c}_{i}\ {}^{v}_{i}\rangle\, g\, \langle {}^{c}_{i}\ {}^{v}_{i}|$$

où g positif mesure la force de ce potentiel attractif.Exprimé dans la base des fonctions de Bloch

$$|{}^{c}_{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j' e^{i\vec{k}\vec{r}_j} |{}^{c}_{j}\rangle$$

$$|{}^{v}_{q}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l' e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_l} |{}^{v}_{l}\rangle$$

ce potentiel devient:

$$V = -\frac{g}{N} \sum_{k_1,k_2,q} |{}^{c}_{k_1}\ {}^{v}_{q-k_1}\rangle\langle {}^{c}_{k_2}\ {}^{v}_{q-k_2}|$$

Dans la mesure où l'absorption d'un photon conserve la quantité de mouvement, et que l'état fondamental du semiconducteur a une impulsion nulle,nous ne nous interessons qu'aux paires de moment total nul: $|cvk\rangle = |{}^{c}_{k}\ {}^{v}_{-k}\rangle$
Si l'on restreint V à ce sous espace,on obtient

$$V = -\frac{g}{N} \sum'_{k_1,k_2} |cvk_1\rangle\langle cvk_2|$$

ou encore,en posant $|cvk\rangle = N^{-1/2} \sum_n e^{ikr_n} |cvn\rangle$
où r_n est la distance entre l'électron et le trou:

$$V = -g\,|cv0\rangle\langle cv0| \qquad (16)$$

qui exprime bien que malgré la restriction aux paires de moment total nul,le potentiel V est bien un potentiel de contact.

Muni de V ,il est facile de calculer la fonction de Green des paires de moment nul.Comme nous avons supposé que la bande de valence n'avait aucune dispersion,on obtient

$$\mathcal{G}_0(z) = \sum'_k |cvk\rangle \frac{1}{z - \varepsilon_k - \Sigma(z)} \langle cvk|$$

en posant que l'énergie commune à tous les états de valence est nulle,et que ε_k est l'énergie de l'état de conduction $|ck\rangle$ en abscence d'interaction avec le bruit de déformation.$\Sigma(z)$ est la self-energie des électrons de valence,obtenue dans l'approximation du potentiel autocohérent dynamique.Vu la forme du potentiel de contact (16),le calcul de la fonction de Green $\mathcal{G}$ des paires en interaction revient à résoudre un problème de Koster et Slater standard:

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 - \mathcal{G}_0 |cv0\rangle \frac{g}{1+gF_0} \langle cv0| \mathcal{G}_0 \qquad (17)$$

avec $F_0(z) = \frac{1}{N} \operatorname{tr} \mathcal{G}_0(z)$

Posant que l'opérateur dipole μ est lui aussi sans structure:

$$\mu = \sum_k |\phi\rangle A \langle cvk| + |cvk\rangle A^* \langle \phi| \qquad (18)$$

où $|\phi\rangle$ est l'état fondamental du cristal, la formule de Kubo donne l'expression de la polarisabilité volumique:

$$\beta(\omega) = -\frac{1}{N\Omega_0} \langle \phi | \mu \, g(\hbar\omega + i0) \, \mu | \phi \rangle$$

qui compte tenu de (17) et (18) devient

$$\beta(\omega) = \frac{\beta_0(\omega)}{1 - \frac{g}{|A|^2}\Omega_0 \beta_0(\omega)} \qquad (19)$$

avec $\beta_0(\omega) = -\frac{|A|^2}{\Omega_0} F_0(\omega)$ (20)

On constate que la polarisabilité volumique (19) a la forme habituelle d'une susceptibilité renforcée, et que, en présence d'interaction électron-trou, sa partie imaginaire ne reflète pas directement la forme de la densité d'états à un électron. L'indice de réfraction complexe devient:

$$n(\omega) = \left[1 + \frac{\beta(\omega)}{\varepsilon_0}\right]^{1/2} = \left[1 - \frac{|A|^2}{\varepsilon_0 \Omega_0} \frac{F_0}{1 + g F_0}\right]^{-1/2} \qquad (21)$$

où ε_0 est la permitivité du vide, et le coefficient d'absorption s'écrit

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \operatorname{Im}\left[n(\omega)\right] \qquad (22)$$

Comme nous l'avons montré dans le chapitre V, au paragraphe 7, la self-energie des électrons de conduction a, pour toute énergie, une partie imaginaire non nulle. En conséquence, la densité d'états basse énergie et, en abscence d'interaction électron trou, la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ ne sont jamais purement réelle. autrement dit, la seule présence du couplage avec les fluctuations locales de déformation crée des queues d'absorption. D'autre part, à cause de l'énergie de point zéro $\frac{1}{2}\hbar\omega$ des phonons acoustiques longitudinaux, les fluctuations temporelles de déformation existent toujours à température nulle, et induisent donc, même à cette température, des queues d'absorption. De même, dans la mesure où la fonction de Green F_0 n'est jamais strictement réelle, il ne peut jamais apparaitre, quelle que soit l'intensité g de l'interaction électron-trou, de niveau excitonique strictement lié (voir formule 17). Pour la même raison, le pic d'absorption excitonique n'est jamais totalement séparé du "seuil d'absorption bande à bande", et, dans la mesure où, lorsque la température augmente, la partie imaginaire de F_0 augmente (car le potentiel stochastique $\tilde{V}\, e(t)$ est en moyenne plus fort), le pic d'absorption excitonique se dégrade, pour finalement ne plus se distinguer du seuil d'absorption bande à bande.

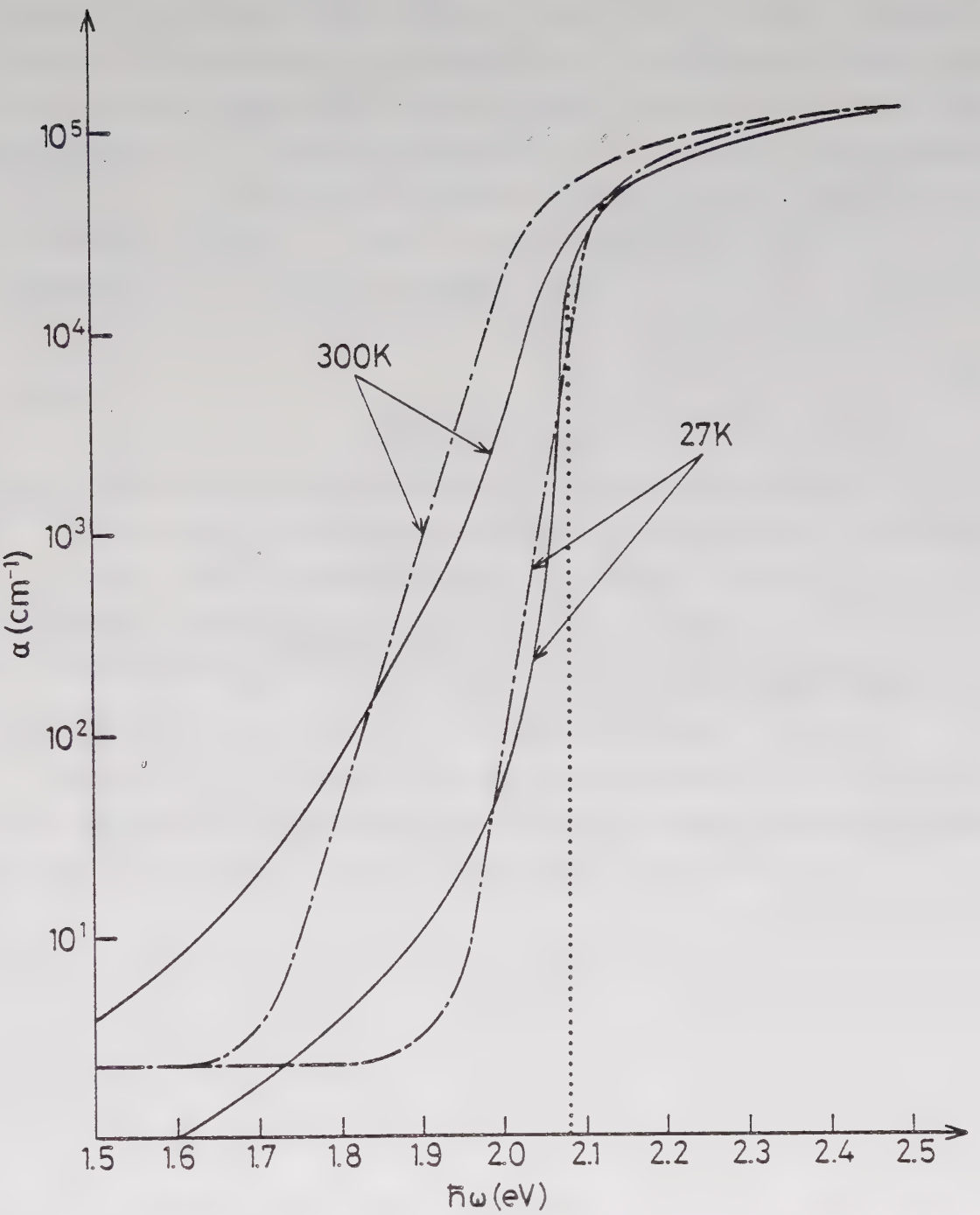


Fig. 1 : Coefficient d'absorption de EuSe, en fonction de l'énergie du photon incident $h\omega$

- ——— - ——— - trait hachuré - résultat expérimental (référence 4)
——————— trait plein - résultat du modèle
---------- pointillé - front d'absorption à la température T = 27K, calculé en supposant les fluctuations statiques.

Nous avons testé ce modèle en l'appliquant à EuSe ,qui cristallise dans la structure cubique de NaCl,et dont la bande de conduction est formée d'états 5d séparés en états E_g et T_{2g} par le champ cristallin,et dont la bande de valence,constituée d'états $4f^7$ de l'Europium,ne présente à priori aucune dispersion.Les approximations introduites dans notre modèle sont donc particulièrement justifiées dans ce cas.Batlogg et Wachter [4] ont soigneusement étudié le spectre d'absorption de EuSe et ont établi que

i)le déplacement en température du seuil d'absorption fondamental ne pouvait pas être expliqué uniquement par des effets de dilatation;

ii)la partie exponentielle de l'absorption était particulièrement bien décrite par la formule:

$$\alpha(E,T) = \alpha_0 \exp \frac{E-E_0}{\sigma_s + \sigma_p \coth(\theta/2T)}$$

où E_0 =2,16eV représente l'énergie de la bande interdite et θ =130K une température caractéristique des phonons acoustiques longitudinaux.

iii)Le premier maximum d'absorption ne pouvait être identifié à un pic excitonique élargi par l'interaction exciton-phonon,mais correspondait à des transitions bande à bande du type $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d t_{2g}$,accompagnées éventuellement d'un léger renforcement excitonique.

La figure 1 permet de comparer les résultats numériques du modèle à l'experience.Les données que nous avons utilisées sont les suivantes:

-Nous avons supposé que la densité d'états de conduction,en abscence d'interaction électron-vibration,a une forme semi-elliptique,et que la largeur de cette bande vaut 0,7eV.

-La température de Debye des phonons acoustiques longitudinaux a été déduite du module de compressibilité: θ_D =141K

-Le potentiel de déformation a été fixé à sa valeur experimentale $\tilde{\Xi}$ =5,2eV

-La valeur de la bande interdite,en abscence d'interaction électron-réseau, a été ajustée à E_g=2,08eV,valeur proche de celle déduite de l'expérience 2,16eV.

-Le coefficient $|A|^2/(\varepsilon_0 \Omega_0)$ (formule 21) a été ajusté à 15eV,ce qui correspond à des valeurs de l'élement de matrice de l'opérateur dipole,pris entre une fonction f de valence et une fonction d de conduction,de l'ordre du produit de la charge de l'électron par un rayon de Bohr.

-Enfin nous avons supposé que le potentiel d'interaction électron- trou g est nul.Donner à g une petite valeur ne change d'ailleurs en rien les résultats.

Nous constatons que l'accord entre expérience et théorie n'est que qualitatif.Nous obtenons toutefois des queues d'absorption basses énergies,

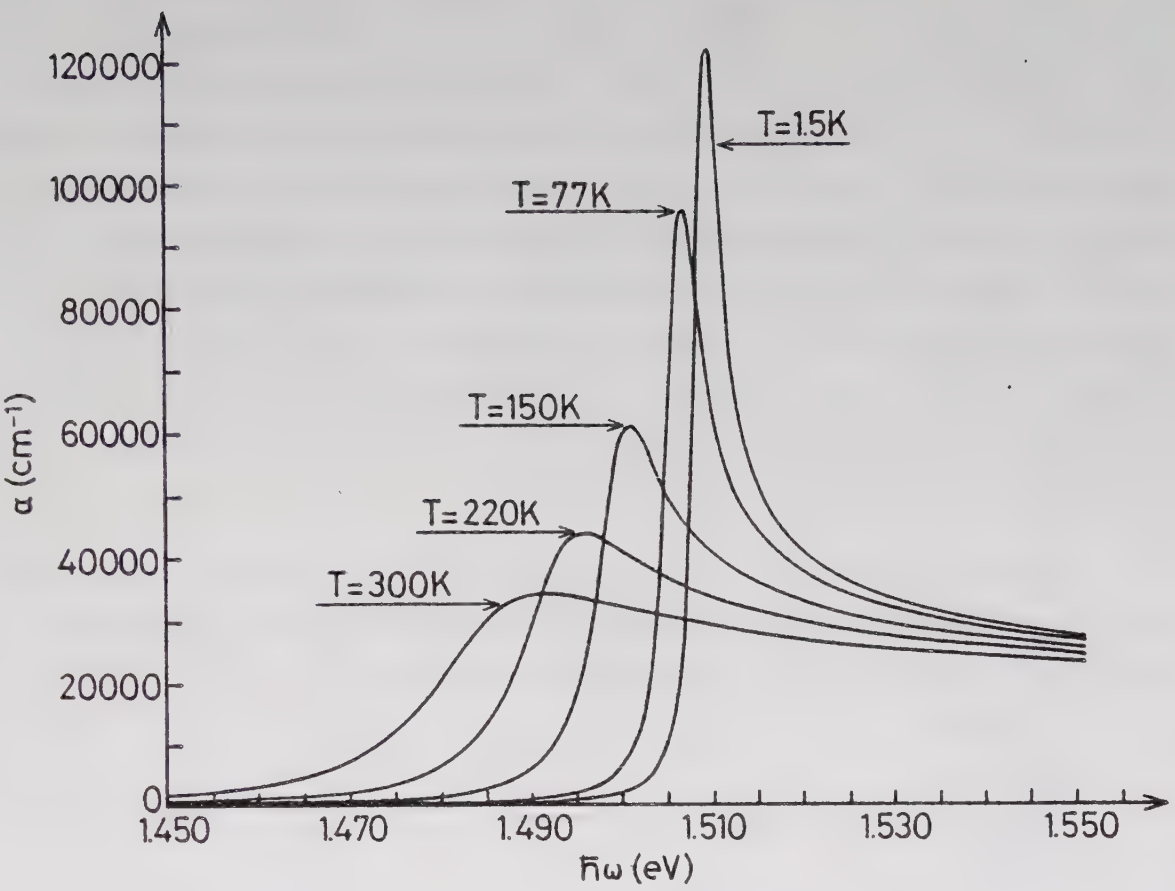


Fig. 2 : Profil d'absorption excitonique, calculé à différentes températures, pour un semi-conducteur ayant des paramètres proches de AsGa.

et un bon ordre de grandeur de la partie du déplacement thermique du front d'absorption qui n'est pas due à la dilatation.Notons que l'introduction explicite de la dynamique des fluctuations du potentiel local est indispensable pour obtenir des queues d'absorption:le trait pointillé,sur la figure 1,qui donne le résultat du calcul de l'absorption à la température de 27K obtenu en négligeant les aspects dynamiques (V=0) ,décrit un front d'absorption très raide.On comprend d'autre part pourquoi nous trouvons,à basses énergies,des queues d'absorption plus importantes que celles obtenues expérimentalement.Nous n'avons en effet pas tenu compte de l'anharmonicité du réseau,qui empêche l'obtention de grandes déformations locales.En fait,la probabilité d'apparition d'une grande déformation doit être inférieure à celle que nous avons imposée,et la vitesse de relaxation vers l'équilibre qui lui est associée doit être plus grande.La diffusion des électrons de conduction par le bruit de grande amplitude doit donc être moins efficace,de qui réduit le coefficient d'absorption à basse énergie.

Pour comprendre l'influence du bruit de déformation sur le spectre d'absorption excitonique,nous avons reporté,sur la figure 2,les courbes d'absorption calculées à partir des paramêtres suivants:

E_g=1,52eV

θ_D =198K

énergie de liaison de l'exciton=4meV

$\tilde{\Upsilon}$ =8,6eV

qui correspondent aux données expérimentales de l'Arséniure de Gallium.Nous avons d'autre part supposé que la bande effective non perturbée a une largeur de 1,4eV,et une densité d'états de forme semi elliptique.On retrouve des formes de courbes d'absorption qualitativement proches de l'experience.La raie excitonique est relativement piquée à basse température,et se dégrade jusqu'à pratiquement disparaitre à température ambiante.

Il va de soi que ce modèle reste très frustre et devrait être considérablement amélioré,en introduisant

-l'anharmonicité du réseau cristallin,ce qui complique nettement l'équation de Fokker-Planck qui régit la dynamique du potentiel aléatoire;

-une forme de bande non perturbée plus réaliste;

-un potentiel d'interaction électron-trou coulombien,et non réduit à une interaction de contact .

REFERENCES

1 F.Urbach,Phys.Rev.92,1324 (1953)

2 Y.Toyozawa,J.Phys.Chem.Sol.25,59 (1964)
D.L.Dexter,Phys.Rev.Lett.19,1383 (1967)
H.Sumi,Y.Toyozawa,J.Phys.Soc.Jap.31,342 (1971)
J.D.Dow,D.Redfield,Phys.Rev.B5,594 (1972)
T.Skettrup,Phys.Rev.B18,2622 (1978)

3 B.Velicky,J.Sak.Phys.Stat.Sol.16,147 (1966)

4 B.Batlogg,P.Wachter,Sol.St.Comm.24,569 (1977)

ANNEXE IV

ETUDE DE L'ORDRE ANTIFERROMAGNETIQUE, A BASSE TEMPERATURE, DANS LE CAS D'UNE BANDE DEMI-REMPLIE.

ETUDE DE L'ORDRE ANTIFERROMAGNETIQUE, A BASSE TEMPERATURE, DANS LE CAS D'UNE BANDE DEMI-REMPLIE.

De nombreux auteurs ont noté qu'à température nulle le système d'électrons corrélés devait présenter, dans le cas d'une bande non perturbée demi-remplie, un ordre antiferromagnétique. Slater[1], le premier, constate que le potentiel autocohérent de Hartree-Fock dépend du spin, et doit conduire à un état de base antiferromagnétique. Dans le cas d'une bande demi-remplie, et dans la limite atomique (U très supérieur à l'intégrale de saut t), Anderson[2] a montré que deux électrons localisés sur deux sites adjacents interagissent via une intégrale d'échange $J=t^2/U$ qui privilégie donc un ordre antiferromagnétique. La nature de cet ordre (totalement alterné, lamellaire, etc) dépend évidemment de la structure cristallographique, et d'un éventuel nesting de la surface de Fermi. En utilisant l'approximation statique de l'intégrale fonctionnelle, Cyrot[3] a prouvé que, pour un cristal cubique à faces centrées, l'énergie de la structure totalement antiferromagnétique est inférieure, à température nulle, à celle du cristal paramagnétique.

Le but de cette annexe est de montrer comment on peut prendre en compte, dans la thermodynamique du modèle de Hubbard demi-rempli, à la fois l'ordre antiferromagnétique et les fluctuations de champ d'échange. A cet effet, pour avoir des résultats comparables à ceux qui ont été obtenus précédemment en abscence d'ordre (densité d'états non perturbée semi-elliptique), nous considérons une structure "cristalline" un peu particulière: un arbre de Cayley antiferromagnétique totalement alterné de connectivité infinie: les sites du sous réseau 1 portant le champ d'échange $+\mu$ sont connectés, par une intégrale de saut t, à Z sites du sous réseau 2 qui portent le champ d'échange $-\mu$, et on prend la limite où Z tend vers l'infini en gardant la quantité $W=2Z\,t$ finie. Il s'agit alors, pour des valeurs de U et W fixée, de définir de façon variationnelle, la valeur optimale μ_0 de l'amplitude du champ d'échange alterné.

Les électrons de spin $\uparrow$ sont soumis sur les sites 2 au potentiel local $\Delta = \frac{U}{2}\mu$ et sur les sites 1 au poteentiel $-\Delta$. La situation est évidemment inverse pour les électrons $\downarrow$. Si l'on appelle $G_{\uparrow,\downarrow}$ les fonctions de Green réspectives des électrons de spin $\uparrow,\downarrow$, l'énergie variationnelle à minimiser s'écrit:

$$E = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\int_{-\infty}^{E_F} \mathrm{tr}\left[G_{\uparrow}(E+i0)+G_{\downarrow}(E+i0)\right]dE + N\,\frac{U}{4}\,\mu^2 \qquad (1)$$

Si l'on pose $\langle 1 | G_\uparrow | 1 \rangle = F_1$

$\langle 2 | G_\uparrow | 2 \rangle = F_2$

qui sont les élements diagonaux de $G_\uparrow$,on a[4]

$$F_1(\zeta) = \frac{2(\zeta+\Delta)}{D} \qquad F_2(\zeta) = \frac{2(\zeta-\Delta)}{D}$$

avec $D = (\zeta-\Delta)(\zeta+\Delta) + (\zeta-\Delta)^{1/2}(\zeta+\Delta)^{1/2}(\zeta-A_+)^{1/2}(\zeta-A_-)^{1/2}$

et $A_\pm = \pm\left[W^2+\Delta^2\right]^{1/2}$ (2)

On constate tout d'abord que si $\Delta = 0$, F_1 et F_2 se réduisent à l'élément diagonal F_0 de la fonction de Green du cristal initial dont la densité d'états est semi-elliptique, avec une demi-largeur de bande W. On se convainc facilement que l'amplitude μ_o du champ d'échange qui rend stationnaire l'énergie (1) vérifie la relation d'autocohérence:

$$\mu_o = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\int_{-\infty}^{E_F}\left[F_1 - F_2\right]dE \qquad (3)$$

Ceci signifie qu'un site soumis au champ d'échange $\mp\mu_o$ porte une polarisation de spin égale à ce champ d'échange.

Nous avons résolu, pour différentes valeurs du rapport x=U/W, l'équation (3). Les résultats sont portés sur la figure 1. Plusieurs remarques s'imposent:

-Pour toute valeur finie de x, l'amplitude μ_o de la polarisation de spin est non nulle,ce qui signifie que le cristal porte des moments localisés et est antiferromagnétique.Ce résultat est une propriété particulière de la structure en arbre de Cauley.On constate en effet sur les équations (2) que la densité d'états définie par $-\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\left(F_1+F_2\right)$ est symétrique autour de l'énergie nulle, et présente, pour tout Δ fini, une bande d'énergie interdite de largeur 2Δ .Ceci est une réminiscence de la structure de la chaine linéaire:bien que l'on ne puisse pas ici définir une quelconque zone de Brillouin, on peut, par analogie avec la chaine linéaire, dire cependant que la "surface de Fermi" présente un "nesting" parfait pour un"vecteur d'onde" associé à un doublement de la maille cristalline:le cristal métallique est instable vis à vis d'une onde de densité de spin (mécanisme de Peierls), et la structure stable correspond à un état isolant antiferromagnétique. (Ceci est confirmé, dans le cas unidimentionnel, par le résultat exact de Lieb et Wu[5].)

-Pour toute valeur de x, le calcul montre que l'énergie du cristal antiferromagnétique, définie par l'équation (1) pour la valeur autocohérente μ_o de l'amplitude des moments localisés, est toujours inférieure à celle du cristal paramagnétique définie par l'analogie d'alliage binaire discutée

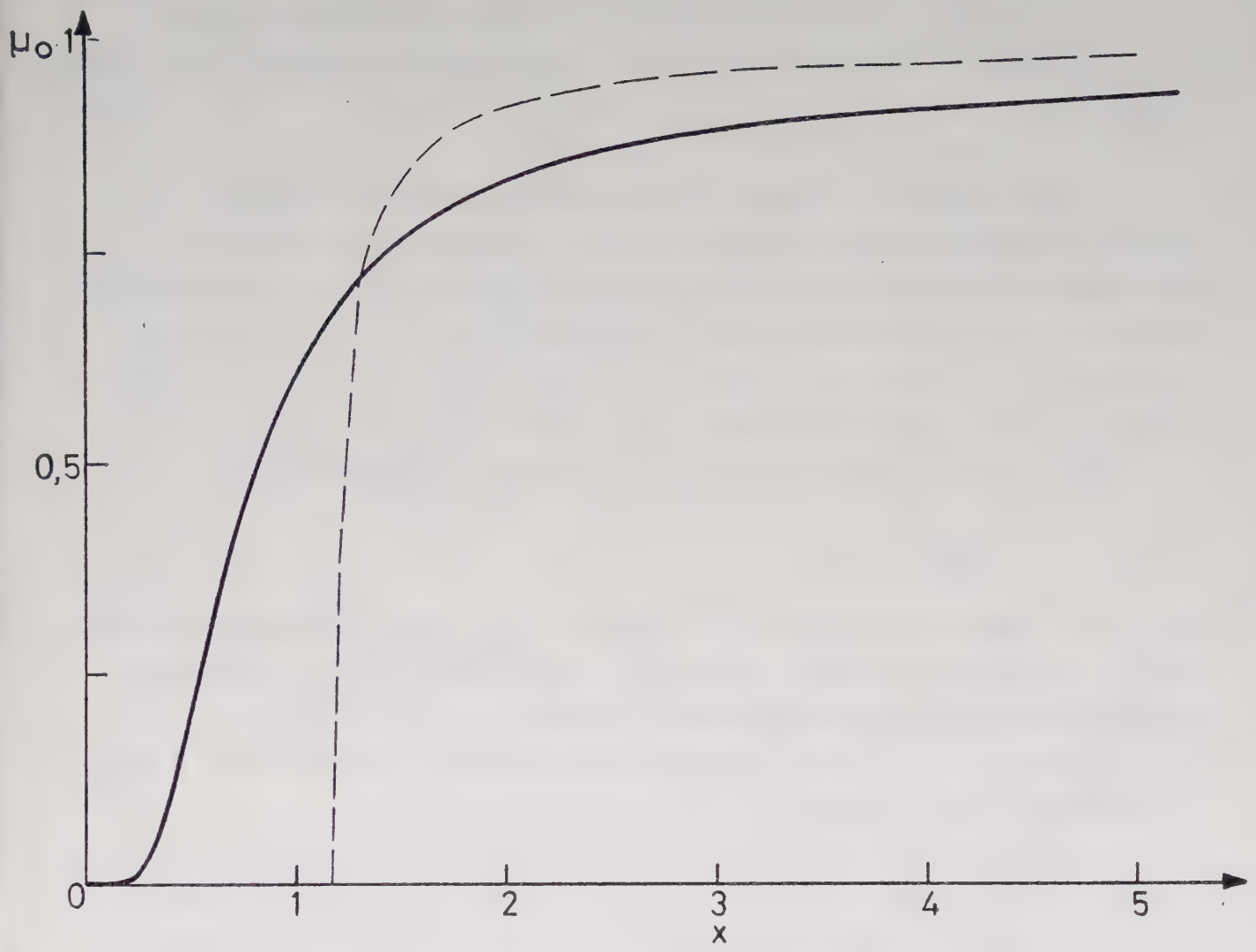


Fig. 1 : Amplitude du moment localisé optimal μ, en fonction du rapport x=U/W, à température nulle.
trait plein: cas antiferromagnétique.
trait hachuré: cas paramagnétique.

au chapitre III.La structure antiferromagnétique est donc à température nulle la plus stable.

-Bien que l'état de base du système électronique soit antiferromagnétique,l'amplitude μ_o de la polarisation locale de spin est ,pour $x > 1{,}25$, toujours inférieure à celle obtenue dans l'approximation paramagnétique.(Voir figure 1.)

Pour étudier la variation thermique de la densité de probabilité du champ d'échange, on est conduit à étudier les excitations élementaires du systême d'une manière analogue à celle utilisée dans le cas paramagnétique. Appelons $V(\mu)$ l'accroissement de l'énergie du cristal dû à la présence, sur un unique site de type 1 du réseau, d'un champ d'échange μ a priori different de μ_o .Un calcul identique à celui détaillé au chapitre IV donne:

$$V(\mu) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{Im} \int_{-\infty}^{0} \left[\mathrm{Log}\left(1 - \frac{U}{2}(\mu - \mu_o)F_1\right) + \left[\mathrm{Log}\left(1 + \frac{U}{2}(\mu + \mu_o)F_1\right)\right] dE + \frac{U}{4}\left[\mu^2 - \mu_o^2\right] \qquad (4)$$

Nous avons tracé sur la figure 2 ce potentiel $V(\mu)$ pour differentes valeurs de x. Il apparait une valeur critique $x_c = 1$ (à 0,5% près, vue la précision des calculs numériques) qui sépare deux régimes:

.$x < x_c$: $V(\mu)$ a une structure d'un simple puit de potentiel, dont le minimum se situe évidemment en $\mu = \mu_o$.

.$x > x_c$: $V(\mu)$ présente une allure de double puit dissymétrique.Le minimum absolu correspond à $\mu = \mu_o$,et le second minimum, atteint pour une valeur du champ d'échange μ_o' proche de -1 (et donc différente de $-\mu_o$), est d'autant plus profond que x est grand. Notons que l'on peut déduire de (4) qu'un site du sous réseau 1 ,soumis au champ d'échange μ_o' ,porte lui aussi une polarisation de spin égale à ce champ d'échange. Un tel défaut dans la structure antiferromagnétique est donc métastable.Nous signalons d'autre part qu'à cause des singularités des fonctions de Green F_1 et F_2 en bord de bande interdite,tout défaut de champ d'échange crée un état lié dans la bande interdite.On peut donc considérer l'état métastable associé au défaut de champ d'échange μ_o' comme associé à un grand polaron magnétique[6].

Si l'on caractérise, à température finie, les fluctuations du champ d'échange par leur densités de probabilité $p^*_{1,2}(\mu)$ sur les deux types de sites, on a, en abscence de champ magnétique:

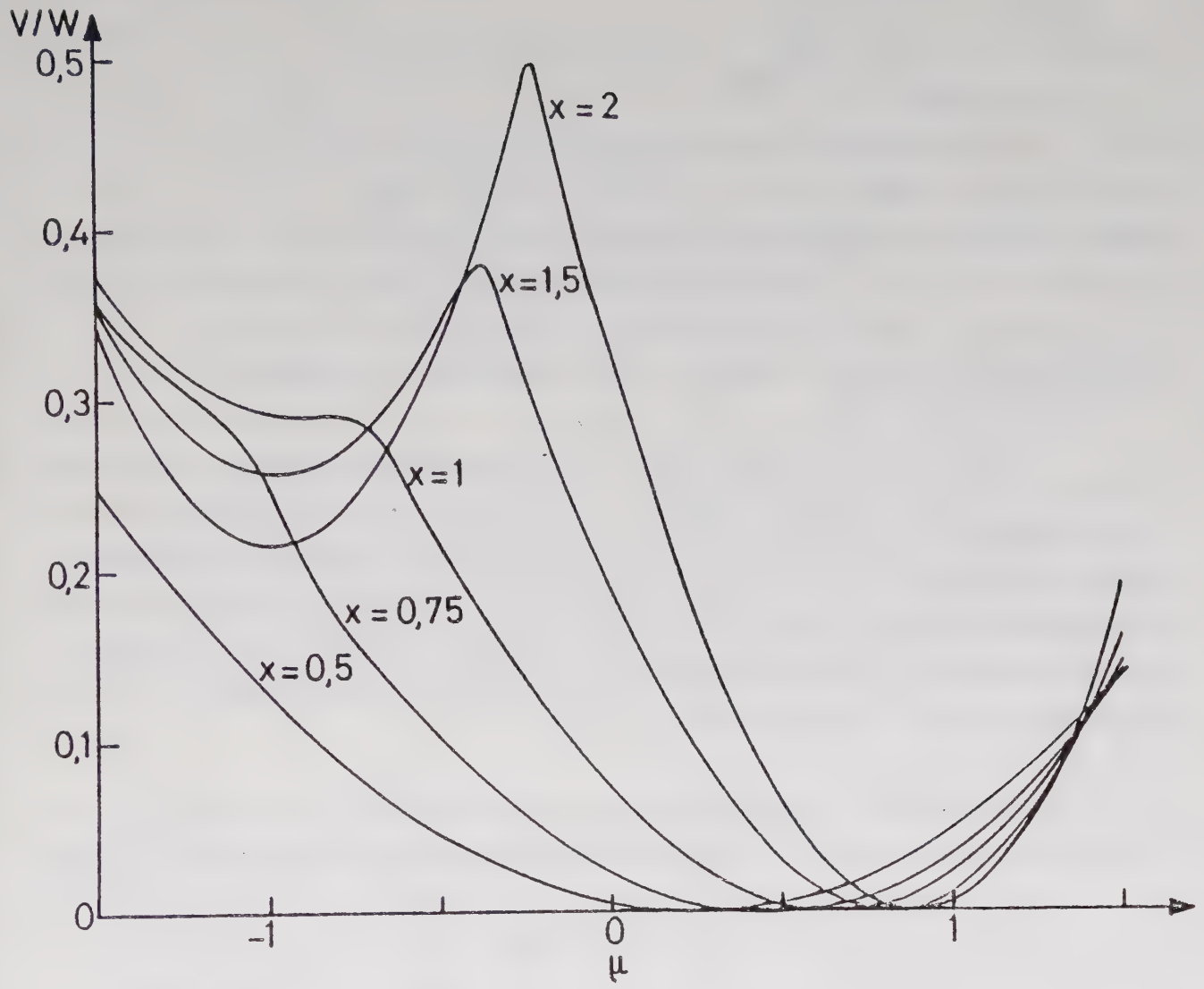


Fig. 2 : Potentiel de défaut V (en unité réduite) en fonction du champ d'échange local μ,pour différentes valeurs de x=U/W, à température nulle, dans le cas antiferromagnétique.

$$p_2^*(\mu) = p_1^*(-\mu)$$

$$p_1^*(\mu) = \frac{e^{-\beta V(\mu)}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta V(\mu)} d\mu} \qquad (5)$$

où $V(\mu)$ est ici l'accroissement du grand potentiel de l'alliage dû à la spécification du champ d'échange μ sur un site de type 1. $V(\mu)$ dépend évidemment de $p_1^*(\mu)$ et $p_2^*(\mu)$,et le grand potentiel moyen de l'alliage équivalent doit être evalué dans une approximation CPA à deux sous réseaux,définie par deux self-énergies diagonales Σ_1 et Σ_2 .Vu la forme de $V(\mu)$ à température nulle, on peut prédire trois comportements différents:

A) $x < 1$: à basse température, $p^*(\mu)$ présente une allure de gaussienne étroite centrée autour de $\mu_o(T)$. Il n'existe pas d'excitation associée à un retournement de l'aimantation locale;le comportement antiferromagnétique ne peut en aucun cas être décrit par un modèle d'Ising équivalent. L'existence de moments localisés ordonnés n'est due qu'aux propriétés de nesting du réseau considéré.$\mu_o(T)$ décroit avec la température, et $p_1^*(\mu)$ devient, à la température de Néel, une gaussienne centrée.

B) $1 \lesssim x \lesssim 1,5$: la distribution de probabilité $p_1^*(\mu)$ peut être décrite à basse température comme la somme de deux fonctions delta légèrement élargies:

$$p_1^*(\mu) = (1-c)\delta(\mu-\mu_o) + c\delta(\mu-\mu_o') \qquad (6)$$

avec $\frac{c}{1-c} = e^{-\beta V(\mu_o')}$

Lorsque la température croit, les deux maxima de $p_1^*(\mu)$ se rapprochent, et coalescent à la température de Néel où la densité de probabilité devient paire. Il existe, à basse température des excitations associées à des retournements dissymétriques de l'aimantation locale ($1 \sim |\mu_o'| > \mu_o$),mais les moments localisés disparaissent à la température de Néel: la susceptibilité magnétique en phase haute température ne suit certainement pas une loi de Curie-Weiss.

C)$x \gtrsim 1,5$ .La distribution de probabilité du champ d'échange peut encore être décrite, à basse température, par une formule du type (6).Cependant, lorsque la température augmente, les deux pics se rapprochent, et $p_1^*(\mu)$

devient une fonction paire de μ à la température de Néel, tout en gardant deux maxima d'autant plus distincts que x est grand: les moments localisés ne disparaissent pas à la température de Néel, et, pour x grand, on s'attend à trouver une susceptibilité de type Curie-Weiss en phase paramagnétique.

Notons qu'il est difficile d'obtenir, à partir des caractéristiques du systême à température nulle, un ordre de grandeur de la température de Néel T_N. On peut être tenté, pour les régimes B ou C, de poser

$$kT_N \sim V(\mu_o')$$

en identifiant l'energie thermique à celle d'un retournement d'aimantation. Une autre estimation consisterait à poser

$$kT_N \sim \Delta E$$

où ΔE est la différence d'énergie par site entre les structures antiferromagnétiques et paramagnétique. Ces deux estimations sont assez différentes. On trouve, par exemple pour x=1,5

$V(\mu_o')$=0,256 W et ΔE=0,069 W

à comparer à la température de fluctuation kT_F=0,055 W trouvée dans le modèle paramagnétique. Il est donc probable que, pour x de l'ordre de 1,5 ,les températures de fluctuation, de Néel, et de transition isolant-métal coïncident à peu près et que la distinction entre régimes B et C soit difficile à faire.

L'introduction de l'ordre antiferromanétique à basse température permet d'autre part de lever l'ambiguité obtenue, pour le modèle paramagnétique, dans le calcul de la chaleur spécifique. Debutons par deux remarques:

-Faire l'approximation statique dans l'expression exacte de l'intégrale fonctionnelle consiste à négliger la non-commutativité des opérateurs.Si on fait cette hypothèse dès le début,l'application de l'identité de Hubbard-Stratonovitch fournit l'expression

$$Z_{stat} = \left(\frac{\beta U}{4\pi}\right)^{N/2} Z \qquad (7)$$

où

$$Z = \int_{-\pi}^{\pi} d\mu_i \exp\left(-\beta\frac{U}{4}\sum_i \mu_i^2\right) Tr \exp\left[-\beta\left\{H_o - \sum_{i,\sigma}\frac{U}{2}\mu_i \sigma\, n_{i\sigma}\right\}\right]$$

est l'expression de la fonction de partition à partir de laquelle a été évaluée toute la thermodynamique du modèle de Hubbard (chapitre IV). Le préfacteur $\left(\frac{\beta U}{4\pi}\right)^{N/2}$ provient de la norme des intégrales gaussiennes. Avec cette définition de la fonction de partition, la chaleur spécifique s'écrit

$$C_{stat}=C-k/2$$

où C est la chaleur spécifique évaluée au chapitre IV.

-Cette dernière quantité s'exprime sous la forme

$$C=C_0+C_1$$

où C_0 est la chaleur spécifique d'un gaz d'électrons libres décrit par la densité d'états CPA, et C_1 un terme dû aux fluctuations classiques du champ d'échange. Or à température nulle, C_0 tend vers 0 , et C_1 tend vers

i) k/2 si le potentiel $V(\mu)$ a une structure de simple puit

ii) k si $V(\mu)$ a une structure de double puit symétrique.

Si l'on tient compte du préfacteur $(\beta U/4\pi)^{N/2}$ dans (7), et de l'ordre antiferromagnétique, seul le puit de potentiel centré autour de μ_o contribue pour $C_1=k/2$ à la chaleur spécifique de fluctuation du champ d'échange,et la chaleur spécifique totale s'écrit

$$C=C_0+(C_1-k/2)$$

et s'annule bien à température nulle, comme l'exige le principe de Nernst.

En conclusion, nous soulignons que l'ensemble du formalisme statique que nous avons développé pour tenir compte des fluctuations du champ d'échange est applicable sans difficulté à l'étude de l'ordre antiferromagnétique. Il nous a permis de distinguer, suivant les valeurs de U/W, trois types différents de comportements en température. Il fournit une estimation correcte de la chaleur spécifique à basse température, et permet de souligner le fait que, excepté le cas où U/W est très grand,la susceptibilité magnétique, qui est la seule quantité directement mesurable, ne peut être déduite d'un modèle d'Ising équivalent. Nous trouvons d'autre part que, pour des températures supérieures à la température de fluctuation qui, pour des valeurs raisonnables de U/W, est petite, notre modèle paramagnétique garde toute sa valeur.

REFERENCES

1 J.C.Slater,Phys.Rev.82,538 (1951)

2 P.W.Anderson,Solid State Phys.14,99 (1963)

3 M.Cyrot,J.de Phys.33,125 (1972)

4 N.Economou,"Green's functions in Quantum Physics." Springer (1979)

5 E.H.Lieb, F.Y.Wu,Phys.Rev.Lett. 20,1445 (1968)

6 E.N.Economou,C.T.White,R.R.DeMarco,Phys.Rev.B18,3946,3958,3968 (1978)

Daniel PAQUET

ETUDE DU MODELE DE HUBBARD PAR LA METHODE DE L'INTEGRALE FONCTIONNELLE: TRANSITION METAL-ISOLANT ET PROPRIETES MAGNETIQUES.

n° d'ordre: 2620

RESUME:

Cette thèse présente une étude du modèle de Hubbard par la méthode de l'intégrale fonctionnelle. Après l'exposé d'un modèle microscopique de la transition métal-isolant du dioxyde de Vanadium,qui prend en compte les corrélations électroniques et le couplage électron-réseau,la thermodynamique du modèle de Hubbard non dégénéré est étudiée, dans le cas d'une bande demi-remplie.L'introduction d'un paramètre d'ordre fonctionnel (la densité de probabilité du champ d'échange sur un site) permet de mettre en évidence un passage continu,lorsque la température croit, entre un régime de moments magnétiques localisés (susceptibilité de Curie-Weiss) et un régime de fluctuations de spin (susceptibilité de Pauli renforcée). Pour tenir compte de la dynamique markovienne des fluctuations, une généralisation de l'approximation du potentiel autocohérent est construite. Nous montrons que la polarisation de spin sur un site dure plus longtemps que le temps de vie des électrons qui la construisent.

MOTS CLES:

Hubbard (modèle de)

intégrale fonctionnelle

métal-isolant (transition)

moments magnétiques localisés

fluctuations de spin

Markov (processus de)

dioxyde de Vanadium